

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

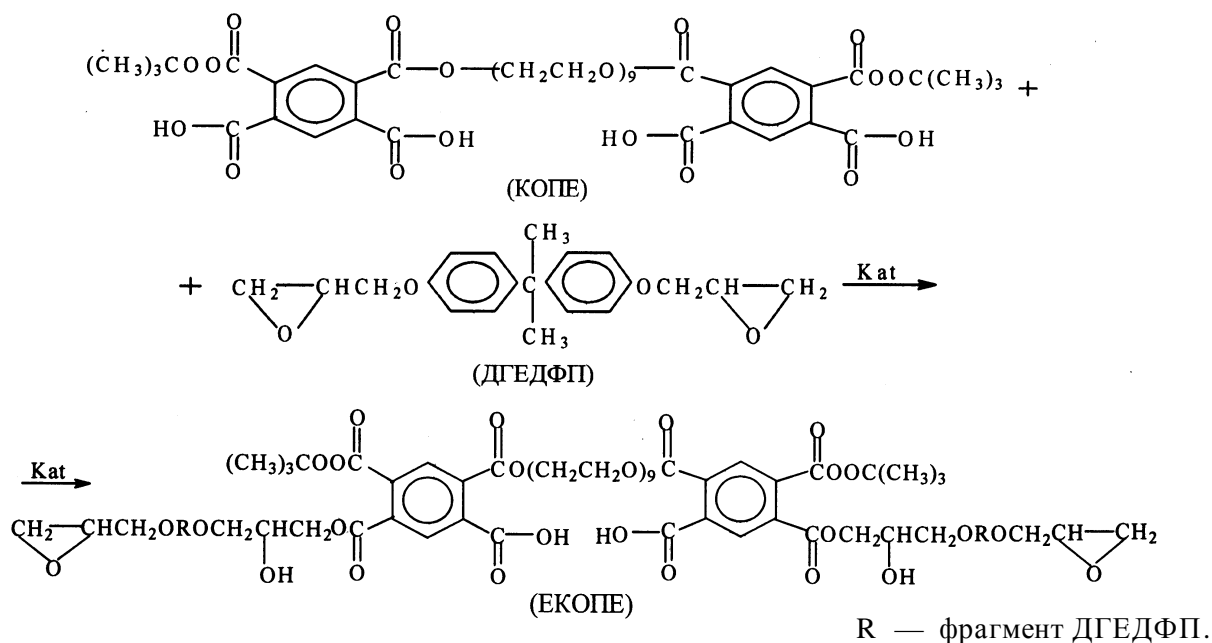
КАРБОКСИЛВМІСНИЙ ПЕРОКСИДНИЙ ОЛІГОМЕР З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

Розроблено методику синтезу та отримано на основі олігомеру, що містить фрагменти піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-11 та гідропероксиду трет-бутилу (КОПЕ), сполуку, яка має у своїй структурі карбоксильні, епоксидні, гідроксильні та перестерні групи (ЕКОПЕ). Вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, температури та часу на швидкість протікання реакції між КОПЕ та дигліциділовим етером діоксифенілолпропану (ДГЕДФП). Розраховано ефективні константи швидкості реакції взаємодії КОПЕ з ДГЕДФП та визначено енергію активації такої реакції. Структуру ЕКОПЕ підтверджено хімічними та спектроскопічними методами дослідження. Вивчено можливість використання ЕКОПЕ як активного додатку до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислових діанової епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3.

ВСТУП. Формування виробів на основі олігомерів проводять за литвеною технологією [1]. Для досягнення необхідних експлуатаційних властивостей виробів потрібно, щоб усі компоненти такої олігомерної суміші були хімічно зв'язані між собою у єдину просторовозшиту сітку [2]. Це можна досягнути за умови, що олігомери, які використовуються для отримання відповідного виробу, містять функційні групи, здатні реагувати між собою або з молекулами затвердника [3]. Водночас фізико-механічні, хімічні, електричні та інші властивості полімерного виробу залежать від природи використаного олігомерного продукту [3, 4]. Матеріали із бажаними

властивостями можна отримати внаслідок суміщення різних за природою олігомерів [5, 6]. На здатність утворювати просторовозшиті структури в олігомерній суміші значний вплив має природа функційних груп. Присутність у молекулі сполуки різних за природою функційних груп дає можливість регулювати процеси формування структур просторовозшитої будови та суміщати різні за природою полімерні сполуки [4].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У роботі вивчена можливість одержання олігомеру, який одночасно містив би у своїй структурі карбоксильні, епоксидні, гідроксильні та перестерні групи (ЕКОПЕ), за рівнянням:



Для синтезу ЕКОПЕ як вихідні речовини використовували олігомер на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколю ПЕГ-11, модифікований гідропероксидом трет-бутилу (КОПЕ) та дигліциділовий етер діоксифенілолпропану (ДГЕДФП). КОПЕ характеризувався молекулярною масою (M_n) 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 %, $M_n = 340$ г/моль. Як каталізатор вищеподаної реакції вивчали: 18-краун-6, $ZnCl_2$, 1,4-діазобіциклооктан (ДАВСО), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ) та каталітичну суміш, що складалася із 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 моль відповідно. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт — розчинник, що при нагріванні розчиняв як вихідні сполуки, так і продукт реакції.

З метою розроблення методики синтезу ЕКОПЕ вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, температури та часу на швидкість протікання реакції між КОПЕ та ДГЕДФП.

Взаємодію КОПЕ з ДГЕДФП вивчали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням. У колбі розчиняли КОПЕ і ДГЕДФП в ізопропіловому спирті, нагрівали (з точністю 0.1 К) до певної температури і додавали каталізатор. Через певні проміжки часу відбирали проби по 0.5 мл і визначали концентрацію епоксидних і карбоксильних груп за формулами:

$$[C]_{\text{еп.груп}} = \frac{V_x - (V_p - V_{\text{КОН}}) \cdot K \cdot 0.1}{a} \text{ (моль/л)},$$

$$[C]_{\text{карб.груп}} = \frac{V_{\text{КОН}} \cdot 0.1 \cdot K}{a} \text{ (моль/л)},$$

де V_x , V_p — об'єм 0.1 N розчину КОН, що витрачається на титрування відповідно холостої та робочої проби, мл; $V_{\text{КОН}}$ — об'єм 0.1 N розчину КОН, що витрачається на титрування епоксидних або карбоксильних груп у реакційному середовищі, мл; K — поправочний коефіцієнт для 0.1 N розчину КОН; a — відібрана проба, яка складала 0,5 мл.

Деякі з отриманих результатів подані на рис. 1—4 і в табл. 1.

Дослідженнями встановлено, що за умов реакції (температура 323—333 К) взаємодія між ДГЕДФП і КОПЕ з утворенням ЕКОПЕ в присутності як каталізатора ДАВСО, 18-краун-6 і

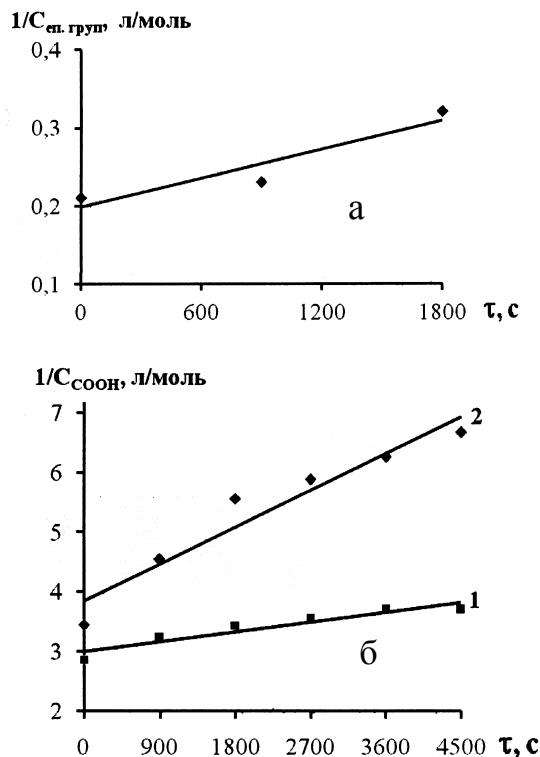


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції ДГЕДФП з КОПЕ за 323 К у середовищі ізопропанолу в присутності каталітичної системи 18-Краун-6+ $ZnCl_2$ (а), БТЕАХ (1) і 18-Краун-6+ $ZnCl_2$ (2) у співвідношенні 1:3 (моль). Кількість 18-Краун-6 (а) та БТЕАХ і 18-Краун-6 (б) становить 20 % мол. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП. Тут і на рис. 2 ДГЕДФП:КОПЕ = 2:1 (моль).

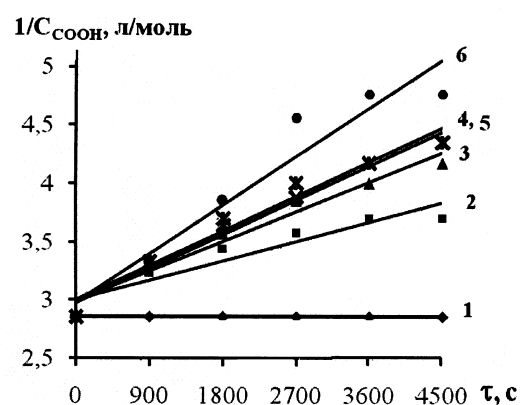


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції ДГЕДФП з КОПЕ за 323 К у середовищі ізопропанолу в присутності 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5) і 40 (6) % мол. БТЕАХ у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП.

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції взаємодії КОПЕ з ДГЕДФП при різних їх співвідношеннях (моль)

Співвідношення	Каталізатор	T, К	$K_{\text{ef}} \cdot 10^4$, л/моль·с
1:2	DAVCO (5)	323	Реакція не протікає
1:2	DAVCO (20)	323	Зшивка, висадження продукту
1:2	18-Краун-6 (20)	323	Реакція не протікає
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 ± 0.39
1:2	БТЕАХ (10)	323	Реакція не протікає
1:2	БТЕАХ (20)	323	2.1 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (25)	323	2.9 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (30)	323	3.3 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (35)	323	3.8 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (40)	323	4.4 ± 0.30
1:1	БТЕАХ (30)	323	1.3 ± 0.29
1:4	БТЕАХ (30)	323	5.3 ± 0.29
1:6	БТЕАХ (30)	323	6.7 ± 0.29
1:2	БТЕАХ (30)	313	2.8 ± 0.29
1:2	БТЕАХ (30)	333	5.3 ± 0.29

П р и м і т к и. В дужках — кількість каталізатора (% мол.) на 1 г-екв. епоксидної смоли; 18-краун-6 використовували у вигляді 25 %-го, ZnCl₂ — 20 %-го водного розчину.

ZnCl₂ не спостерігається (табл. 1). Підвищення температури реакції у цьому випадку є неможливим внаслідок присутності у молекулах КОПЕ нестабільних перестерних груп. Використання як каталізатора такої реакції БТЕАХ та каталітичної системи, що складалася із 18-краун-6+ZnCl₂ у співвідношенні 1:3 моль дає можливість за температур 323—333 К спостерігати протікання реакції між ДГЕДФП і КОПЕ за умови, що кількість каталізатора буде становити не менше 20 % мол. на г-екв. епоксидної групи (табл. 1).

З рис. 1, а знаходимо, що ефективна константа швидкості реакції ДГЕДФП з КОПЕ, розрахована виходячи із зміни концентрації епоксидних груп, становить $(7.0 \pm 0.29) \cdot 10^{-4}$ л/моль·с і практично співпадає із значенням такої константи, розрахованої за зміною концентрації карбоксильних груп (рис. 1, б, табл. 1). Тому надалі, враховуючи простоту визначення концентрації карбоксильних груп у порівнянні з епок-

сидними, вплив природи каталізатора, його кількості, температури і часу реакції вивчали за зміною концентрації карбоксильних груп.

Аналізуючи рис. 1, б та дані, представлені в табл. 1, знаходимо, що швидкість реакції між ДГЕДФП і КОПЕ при використанні як каталізатора системи, що складається з 18-краун-6 + ZnCl₂ у порівнянні з БТЕАХ, приблизно у 4 рази є більшою. Але, з урахуванням доступності каталізатора і його вартості, надалі протікання такої реакції вивчали у присутності БТЕАХ.

Вплив кількості БТЕАХ на швидкість такої реакції ілюструє рис. 2. З рис. 2 і табл. 1 знаходимо, що при використанні 10 % мольн. БТЕАХ на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП за 323 К реакція між КОПЕ і ДГЕДФП не протікає. Зростання кількості такого каталізатора до 20 % мол. і більше сприяє протіканню такої реакції. Причому з даних, наведених у табл. 1, зроблено висновок, що 30 % мол. БТЕАХ є достатніми для проходження такої реакції.

Інтерпретація результатів, поданих у табл. 1, в Арреніусівських координатах (рис. 3), дала можливість визначити ефективну енергію активації реакції між КОПЕ

і ДГЕДФП, яка становить 26.4 ± 0.74 кДж/моль. Результати із вивчення впливу часу реак-

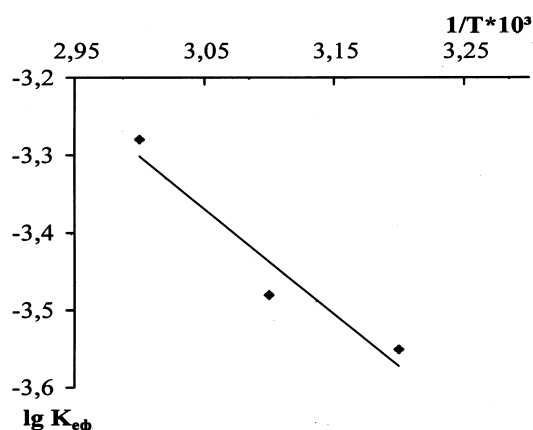


Рис. 3. Залежність $\lg K_{\text{ef}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії ДГЕДФП з КОПЕ в середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ.

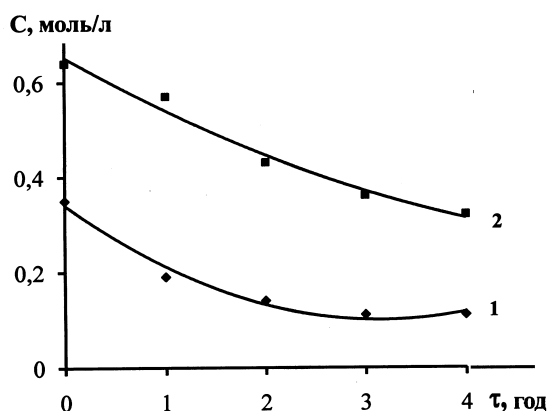


Рис. 4. Вплив часу реакції за температури 323 К на зміну концентрації карбоксильних (1) і епоксидних груп (2) при взаємодії ДГЕДФП з КОПЕ у середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ. Співвідношення ДГЕДФП:КОПЕ = 4:1 (моль).

ції на зміну концентрацій функційних груп у реакційному середовищі наведені на рис. 4. З рисунку знаходимо, що зменшення концентрації як карбоксильних, так і епоксидних груп наполовину відбувається за 3—4 год.

Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу ЕКОПЕ. Синтезували ЕКОПЕ у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотнім холодильником та крапельною лійкою. У реактор завантажували 60 г КОПЕ, розчиненого в 170 мл ізопропілового спирту, 18,4 г БТЕАХ і 12,4 мл H_2O . Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і до неї з крапельної лійки впродовж 3 год прибавляли розчин, що складався із 48 г ДГЕДФП у 170 мл ізопропілового спирту. Після додавання ДГЕДФП реакційну масу, за вищевказаної температури, витримували при перемішуванні ще протягом 1 год. Далі додавали 300 мл бензолу, відмивали каталізатор та вакуумували за 323 К до постійної маси. Отримали 90 г в'язкого продукту (ЕКОПЕ) світло-жовтого кольору.

Для ЕКОПЕ знайдено: M_n 1800 г/моль, $[O]_{\text{акт}}$ 1,4 %, е.ч. 5,2 %, вміст карбоксильних груп 4,3 %. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями присутність в ЕКОПЕ епоксидних груп підтверджена валентними коливаннями при 912, карбоксильних — при 1700, пероксидних — при 880, вторинних гідроксильних груп — при 3376 і естерних — при 1732 cm^{-1} .

Можливість використання ЕКОПЕ як додатку до епокси-олігоестерних сумішей вивчена на прикладі сумішей, поданих у табл. 2. Для порівняння досліджували олігомерну суміш, яка замість ЕКОПЕ містить вихідний продукт КОПЕ (композиція II, табл. 2).

Структурування епокси-олігоестерних сумішей вивчали ступінчасто: на початку — за кімнатної температури протягом 24 год, а потім — при нагріванні до 363, 383, 403, 423 К впродовж 15, 30, 45, 60, 75 хв. Контроль за формуванням тривимірної структури проводили після визначення гель-фракції структурованих зразків та вимірювання твердості плівок з допомогою маятникового приладу М-3 за кімнатної температури.

Т а б л и ц я 2

Склад епокси-олігоестерної суміші

Компонент	Вміст компоненту, мас. ч.	
	I	II
Смола ЕД-20	68	68
ЕКОПЕ	23	—
КОПЕ	—	23
ТГМ-3	9	9
ПЕПА	12	12

П р и м і т к и. Смола ЕД-20 — промисловий продукт з M_n 430 г/моль та е.ч. 20,0 %; ТГМ-3 — олігоестеракрилат з M_n 280 г/моль; ПЕПА — поліетиленполіамін.

Дослідженнями встановлено, що при використанні композиції II, яка містить вихідний олігомер КОПЕ, неможливо формувати виріб, оскільки при додаванні до такої суміші затвердника ПЕПА спостерігається блискавична зшивка компонентів суміші.

Деякі з отриманих результатів структурування епокси-олігоестерної суміші, яка містить синтезований олігомер ЕКОПЕ, подані в табл. 3. З таблиці знаходимо, що при структуруванні за кімнатної температури вміст гель-фракції не перевищує 75,6 %. При цьому твердість плівок становить не більше 0,2 відн. од. Нагрівання зразків до температури 363 К і вище сприяє як збільшенню гель-фракції, так і підвищенню твердості утворених плівок (табл. 3). Якщо за кім-

Т а б л и ц я 3

Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції у зразках від температури та часу структуривання

T, К	Показник *	Значення показника за час структуривання, хв					
		24 Год **	15	30	45	60	75
363	T	0.20	0.46	0.55	0.60	0.63	0.63
	G	75.6	80.2	82.1	83.8	84.8	85.5
383	T	0.20	0.48	0.60	0.66	0.68	0.70
	G	75.6	82.8	84.9	86.4	87.1	87.5
403	T	0.20	0.63	0.74	0.78	0.81	0.82
	G	75.6	84.0	86.0	87.4	88.1	88.9
423	T	0.20	0.67	0.78	0.82	0.84	0.86
	G	75.6	85.0	87.8	89.7	91.5	91.8

* T — твердість плівок, відн. од.; G — вміст гель-фракції, %; ** за нормальних умов.

натної температури формування тривимірних плівок відбувається внаслідок взаємодії молекул смоли ЕД-20 і ЕКОПЕ, які містять епоксидні групи, з молекулою затвердника ПЕПА, то при нагріванні в утворенні зшитого полімеру приймають участь і інші функційні групи, що знаходяться в молекулах ЕКОПЕ і ЕД-20. За температур 363 і 383 К та за час 15 і 30 хв, як свідчать дані літератури [7], відбувається розклад нестабільних перестерних груп в молекулах ЕКОПЕ.

Розклад —C(=O)OO— груп приводить до утворення вільних радикалів, які викликають полімеризацію за подвійними зв'язками в молекулах ТГМ-3 [8]. Це дає можливість прищеплювати молекули ТГМ-3 до зшитої матриці на основі молекул ЕД-20 та ЕКОПЕ. Зростання температури (403 і 423 К) та часу структуривання приводить до збільшення кількості нерозчинних продуктів та підвищення твердості плівок внаслідок взаємодії між собою гідроксильних та карбоксильних груп, що містяться у зшитих молекулах ЕД-20 і ЕКОПЕ і каталізуються вторинними і третинними атомами азоту, утвореними при взаємодії молекул ПЕПА з епоксидними сполуками, що входять в олігомерну суміш.

Для підтвердження можливості взаємодії кар-

боксильних груп з іншими функційними групами, що знаходяться в епокси-олігомерній суміші, було проведено визначення таких груп у структурованих зразках. Для цього до наважки 0.5—0.6 г подрібненого та екстрагованого зразку додавали 25 мл 0.1 N розчину КОН у суміші ізопропанолу і діоксану у співвідношенні 1:1. Суміш без перемішування витримували за кімнатної температури впродовж двох діб, а потім відтитровували 0.05 N розчином хлорної кислоти у присутності фенолфталеїну.

Кислотне число (к.ч.) розраховували за формулою:

$$\text{к.ч.} = \frac{V_1 - V_2) \cdot 2.8 \cdot K}{a} \quad (\text{мг КОН/г}),$$

де V_1 — об'єм 0.05 N розчину НСІ, що витрачається на титрування холостої проби, мл; V_2 — об'єм 0.05 N розчину НСІ, що витрачається на титрування робочої проби, мл; K — поправочний коефіцієнт для 0.05 N розчину НСІ, мл; a — наважка структурованого зразка, г.

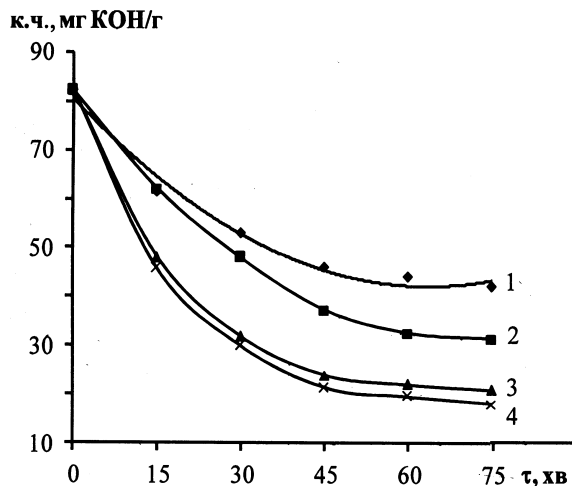


Рис. 5. Зміна вмісту карбоксильних груп у процесі структуривання епокси-олігоестерної композиції I за температури: 363 (1), 383 (2), 403 (3), 423 (4) К.

Отримані результати подані на рис. 5. Вони підтверджують участь карбоксильних груп ЕКОПЕ у формуванні зшитої структури на основі епокси-олігоестерної суміші. Причому карбоксильні групи вступають у реакцію взаємодії вже за температури 363 К. Підвищення температури структуривання до 403 К приводить до більш інтенсивної взаємодії таких груп.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на основі проведених досліджень можна констатувати, що отриманий новий функційний олігомер (ЕКОПЕ), який у порівнянні з вихідним олігомером (КОПЕ) містить, крім перестерних і карбоксильних груп, вільні епоксидні та гідроксильні групи. ЕКОПЕ, на відміну від КОПЕ, може слугувати компонентом епокси-олігоестерної суміші на основі промислових епоксидної смоли ЕД-20 та ТГМ-3 та підвищувати еластичність плівок на їх основі.

РЕЗЮМЕ. По реакции взаимодействия олигомера (КОПЭ), в состав которого входят фрагменты пиромеллитового диангидрида, полиэтиленгликоля ПЭГ-11, гидропероксида трет-бутила и диглицидилового эфира диоксифенилолпропана (ДГЭДФП) синтезировано соединение, содержащее карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные и перэфирные группы (ЭКОПЭ). Изучено влияние природы и количества катализатора, соотношения исходных веществ, температуры и времени на скорость протекания реакции между КОПЭ и ДГЭДФП. Рассчитаны эффективные константы скорости такой реакции и энергия активации с использованием в качестве катализатора бензилтриэтиламмоний хлористого. Установлено, что введение в эпокси-олигомерную смесь на основе эпоксидной смолы ЭД-24 и олигоэфиракрилата ТГМ-3 23 мас. дол. ЭКОПЭ дает возможность получить за 75 мин при 363—423 К пленки с содержанием гель-фракции 85.5—91.8 % и твердостью 0.63—0.86 отн. ед.

SUMMARY. The compound containing carboxy, epoxy, hydroxy and peresteric groups (ECOPE) has been synthesized via interaction between oligomer with frag-

ments of pyromellitic dianhydride, PEG-11 polyethylene glycol, tert-butyl hydroperoxide (COPE) and diglycidyl ether of dioxidiphenolpropane (DGEDPhP). The effect of the catalyst nature and amount, the initial reagents ratio, temperature and time on the reaction rate between COPE and DGEDPhP has been studied. The effective rate constants of the mentioned reaction have been calculated and the activation energy has been determined using benzyltriethylammonium chloride as a catalyst. It has been established that the introduction of ECOPE to the epoxy-oligomeric mixture based on ED-20 epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate allows to obtain films with gel-fraction content of 85.5—91.8 % and hardness of 0.63—0.86 rel.units (temperature is 363—423 K, time is 75 min.)

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Гетьманчук Ю.П. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук. -Львів: Вид-во НУ „Львівська політехніка”, 2009.
2. Voronov S., Samaryk V. // Chemistry and Chemical Technology. - 2007. -1, № 1. -P. 1—13.
3. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія і технологія олігомерів. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2008.
4. Ellis B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. -London: Blackie Academic and Professional, 1993.
5. Братичак М.М., Шуст О.В., Астахова О.Т., Ягупольський Ю.Л. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 8. -С. 116—120.
6. Habib F., Vajrai M. // Chemistry and Chemical Technology. -2010. -4, № 3. -P. 205—216.
7. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
8. Иванчев С.С. Радиальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985.