

М.М.Братичак, О.І.Яцишин, В.В.Кочубей

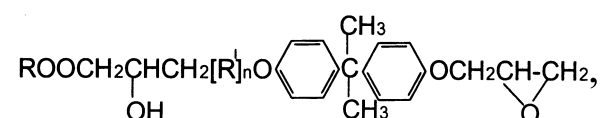
СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

На основі епоксидної смоли ЕД-24 синтезовані функціональні олігомери, які містять одночасно метакрилатний фрагмент та трет-бутоксипероксидну або ізопропілпероксидну групу. Синтезовані олігомери вивчені як добавки до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Дериватографічними дослідженнями встановлено термічну стабільність таких олігомерів.

ВСТУП. Вироби на основі епоксидних смол, а також суміші, зокрема, захисні покриття, заливні компаунди, прес-матеріали, клеї тощо завдяки поєднанню комплексу цінних властивостей знаходять широке застосування у різних галузях промисловості [1, 2]. З метою покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі вказаних вище продуктів у суміші, до складу яких вони входять, додають інші за природою речовини [3]. Сполука, що використовується як додаток до сумішей на основі епоксидних смол як правило, суттєво впливає на властивості отриманого виробу. Покращення експлуатаційних властивостей готових виробів може бути досягнуте за умови, що всі компоненти суміші будуть хімічно зв'язані між собою, утворюючи єдину тривимірну сітку [4]. З іншого боку, утворення єдиної тривимірної сітки можливе у випадку, коли як добавки до суміші на основі епоксидної смоли використовують сполуки, що містять функціональні групи, здатні взаємодіяти з молекулами компонентів такої суміші [5].

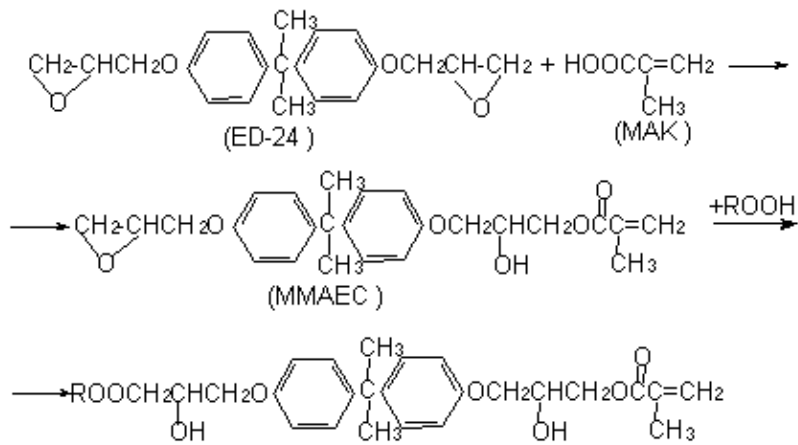
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі синтезовані нові функціональні похідні епоксидної смоли ЕД-24, які містять метакрилатний фрагмент, та показана можливість їх використання як активних добавок до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Для порівняння вивчені похідні епоксидної смоли ЕД-20, які не містили метакрилатного фрагменту (олігомери ПО-I і ПО-II):

як правило, суттєво впливає на властивості отриманого виробу. Покращення експлуатаційних властивостей готових виробів може бути досягнуте за умови, що всі компоненти суміші будуть хімічно зв'язані між собою, утворюючи єдину тривимірну сітку [4]. З іншого боку, утворення єдиної тривимірної сітки можливе у випадку, коли як добавки до суміші на основі епоксидної смоли використовують сполуки, що містять функціональні групи, здатні взаємодіяти з молекулами компонентів такої суміші [5].



де R = -C(CH₃)₃ (ПО-I) або -C(CH₃)₂C₆H₄ (ПО-II), R' – структурний фрагмент епоксидної смоли, n = 0–2.

Синтез нових функціональних похідних епоксидної смоли ЕД-24 можна подати таким рівнянням:



де R = -C(CH₃)₃ (ППММАЕС-I),
-C(CH₃)₂C₆H₄ (ППММАЕС-II).

ММАЕС, ППММАЕС-I і ППММАЕС-II у літературі не описані.

ПО-I і ПО-II синтезували за описаними в літературі методиками [6] і [7] відповідно. ПО-I характеризувався молекулярною масою (M_n) 430 г/моль, епоксидним числом (ε.ч.) 9.5 % і активним киснем ([O]_{акт}) 3.2 %. Для ПО-II знайдено:

$M_n = 820$ г/моль, е.ч. = 3.7 % і $[O]_{\text{акт}} = 1.8$ %.

Синтез ППММАЕС-I і ППММАЕС-II проводили у дві стадії. На першій стадії за відомою методикою [5] 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 у кількості 5.36 г. Реакційну масу при 373 К витримували впродовж 1.5 год, охолоджували, переносили у ділильну лійку і відмивали каталізатор водою. Верхній органічний шар вакуумували до відгонки 1/4 об'єму розчинника. Надалі залишок висаджували петролейним етером і висушували при 313 К та залишковому тиску 133—266 Па до постійної маси. ММАЕС характеризувався M_n 375 г/моль та е.ч. 10.8 %. Синтезований таким чином ММАЕС надалі використовували для синтезу ППММАЕС-I і ППММАЕС-II.

З метою встановлення умов протікання реакції між ММАЕС і гідропероксидом *трет*-бутилу (ГПТБ) вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, природи розчинника та температури процесу на швидкість протікання такої реакції. Як каталізатор використовували водні розчини 18-краун-6, $ZnCl_2$ і суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$, 4-диметиламінопіридин, 1,4-діазобіциклооктан (ДАБКО), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ). Контроль за реакцією між ММАЕС і ГПТБ проводили, визначаючи концентрацію епоксидних груп ($[C]_{\text{еп.гр}}$, моль/л) за формулою, запропонованою раніше [7].

Деякі результати досліджень подані на рис. 1, 2 і в табл. 1—3. Аналіз результатів, поданих на рис. 1 і 2, вказує на те, що реакція між ГПТБ та ММАЕС є реакцією другого порядку.

З табл. 1 та рис. 1 знаходимо, що найбільша швидкість реакції між ГПТБ та ММАЕС спостерігається у випадку використання як каталізатора $ZnCl_2$, 4-диметиламінопіридину та каталітичної суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$.

Результати досліджень із в'яснення впливу кількості каталізатора на швидкість протікання такої реакції подані у табл. 2.

Дані досліджень, наведені у табл. 2, свід-

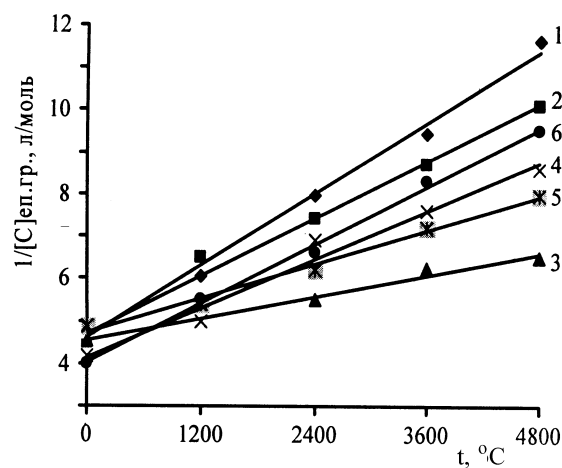


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C-t$ для реакції взаємодії ММАЕС з ГПТБ за 323 К у середовищі 2-пропанолу з використанням як каталізаторів: $ZnCl_2$ (1), 4-диметиламінопіридин (2), БТЕАХ (3), ДАБКО (4) і 18-краун-6 (5) у кількості 10 % мол. на г-екв. епоксидної групи ММАЕС та каталітичної суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:2 моль (6). Вміст 18-краун-6 у системі — 5 % мол., ГПТБ — 3 моль на 1 г-екв. епоксидної групи вихідної смоли.

Т а б л и ц я 1

Залежність ефективних констант швидкості реакції взаємодії ГПТБ з ММАЕС від природи каталізатора

Каталізатор	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
$ZnCl_2$	12.5 ± 0.6
4-Диметиламінопіридин	11.9 ± 0.3
БТЕАХ	3.7 ± 0.1
ДАБКО	6.8 ± 0.6
18-краун-6	6.3 ± 0.1
18-краун-6 + $ZnCl_2$	9.1 ± 0.6

П р и м і т к и. $T = 323$ К; реакційне середовище — 2-пропанол; кількість ГПТБ — 3 моль, каталізатора — 10 % мол. на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС; вміст 18-краун-6 у каталітичній системі 18-краун-6 + $ZnCl_2$ складає 5 % мол. на 1 г-екв. епоксидної групи.

чать про те, що використання тільки 10.0 % мол. і більше 18-краун-6 дає можливість протіканню реакції між ММАЕС і ГПТБ. При 5.0 % мол. каталізатора реакція не проходить. Збільшення кількості 18-краун-6 до 20.0 і 30.0 % мол. незначно впливає на значення величини ефективної

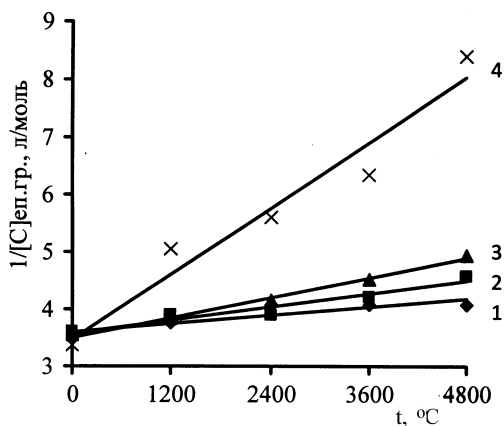


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C-t$ для реакції ММАЕС з ГПТБ за 323 К у середовищі 2-пропанолу. Кількість ГПТБ: 0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3) та 3.0 (4) моль у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ММЕАС. Співвідношення компонентів у каталітичній системі 18-краун-6 : $ZnCl_2$ дорівнює 1:2 моль із розрахунку 10 % мол. $ZnCl_2$ на 1 г-екв. епоксидної групи ММЕАС.

Т а б л и ц я 2

Залежність ефективних констант швидкості реакції взаємодії ГПТБ з ММАЕС від природи та кількості каталізатора

Каталізатор	$C_{\text{катал.}}^{\%}$ % мол.	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
$ZnCl_2$	2.5	Реакція не проходить
	5.0	8.0 ± 0.4
	10.0	12.5 ± 0.6
	20.0	7.2 ± 0.8
	30.0	4.1 ± 0.5
	40.0	4.3 ± 0.4
18-краун-6	5.0	Реакція не проходить
	10.0	6.3 ± 0.1
	20.0	7.6 ± 0.4
	30.0	8.7 ± 0.5
	40.0	7.5 ± 0.2
18-краун-6 + $ZnCl_2$	3.3	5.6 ± 0.3
	5.0	9.1 ± 0.6
	10.0	5.1 ± 0.2

П р и м і т к и. $T = 323$ К; реакційне середовище — 2-пропанол; кількість ГПТБ — 3 моль на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС; $ZnCl_2$ — 20 %-ий водний розчин, 18-краун-6 — 25 %-ий водний розчин; вміст $ZnCl_2$ у каталітичній суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$ — 10 % мол. на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС.

константи швидкості реакції. Використання каталізатора $ZnCl_2$ дає можливість прискорити таку реакцію, причому вже при 5.0 % мол., у порівнянні з 18-краун-6, швидкість реакції практично відповідає протіканню реакції, як і у випадку 30.0 % мол. 18-краун-6. Максимальна швидкість реакції при використанні каталізатора $ZnCl_2$ спостерігається у випадку 10.0 % мол. такого каталізатора. Надалі, при збільшенні кількості каталізатора спостерігається значне зменшення швидкості реакції. Зменшення швидкості реакції при використанні 40.0 % мол. 18-краун-6 і 20.0 % мол. $ZnCl_2$, на нашу думку, пов'язано із гетерофазністю системи. Каталізатор 18-краун-6 використовували у вигляді 25 %-го водного розчину, а $ZnCl_2$ — 20 %-го водного розчину. Збільшення кількості каталізатора у реакційному середовищі приводить до зростання кількості води. Це веде до збільшення гетерофазності системи. З іншого боку, відомо [6], що непоганими каталізаторами гетерофазної системи є каталітичні суміші, які складаються з 18-краун-6 + $ZnCl_2$.

З табл. 2 знаходимо, що каталітична система 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3, 1:2 і 1:1 % мол. відповідно може бути використана як каталізатор реакції між ММАЕС і ГПТБ. Крім того, з цієї таблиці видно, що при вмісті у каталітичній системі 5.0 % мол. 18-краун-6 і 10.0 % мол. $ZnCl_2$ швидкість реакції є приблизно такою, як і при 30.0 % мол. 18-краун-6.

При вивченні впливу співвідношення реагуючих речовин (рис. 2 і табл. 3) встановлено, що найбільша швидкість реакції при використанні як каталізатора 18-краун-6 + $ZnCl_2$ спостерігається при кількості ГПТБ 3.0 моль на 1 г-екв. ММАЕС. На швидкість протікання реакції також впливає температура реакції і реакційне середовище (табл. 3). Швидкість реакції між ГПТБ і ММАЕС у середовищі 2-пропанолу і толуолу є практично однаковою і зменшується при використанні в якості реакційного середовища 1,4-діоксану та не протікає у середовищі ацетону. Із підвищенням температури до 333 К спостерігається значне зростання швидкості реакції. Подальше збільшення температури реакції призводить до часткового розкладу утвореного продукту за пероксидними групами, про що свідчить потемніння реакційного середовища. Оброблення отриманих результатів в арреніусовських ко-

Т а б л и ц я 3

Залежність ефективних констант швидкості реакції взаємодії ГПТБ з ММАЕС від кількості гідропероксиду, природи реакційного середовища і температури реакції при використанні каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl₂

[ГПТБ], моль на г-екв. ММАЕС	Розчинник	T, К	K _{еф} ·10 ⁴ , л/(моль·с)
0.5	2-Пропанол	323	Реакція не проходить
1.0	”	323	1.9 ± 0.7
2.0	”	323	3.1 ± 0.4
3.0	”	323	9.1 ± 0.6
3.0	Ацетон	323	Реакція не проходить
3.0	Толуен	323	9.8 ± 0.1
3.0	1,4-Діоксан	323	5.6 ± 0.2
3.0	2-Пропанол	313	5.2 ± 0.3
3.0	”	333	51.0 ± 0.1

П р и м і т к и. Каталітична система 18-краун-6 + ZnCl₂ у співвідношенні (5.0 + 10.0) % мол. відповідно; ZnCl₂ — 20 %-ий водний розчин, 18-краун-6 — 25 %-ий водний розчин.

ординатах дозволило визначити енергію активації реакції ГПТБ з ММАЕС, яка становить 96.0 кДж/моль.

Вплив тривалості реакції вивчали з використанням як каталізатора ZnCl₂ і каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl₂, тобто найбільш ефективних каталізаторів реакції ГПТБ з ММАЕС. З рис. 3 знаходимо, що практично за 5–6 год у присутності 18-краун-6 + ZnCl₂ у реакційній суміші витрачаються всі епоксидні групи, що свідчить про повну заміну їх на пероксидні фрагменти. У випадку застосування ZnCl₂ не спостерігається повне вичерпування таких груп. Тому для створення методики синтезу як каталізатор реакції була використана каталітична система 18-краун-6 + ZnCl₂.

ППММАЕС-I синтезували в тригорлому реакторі у середовищі інертного газу, виходячи із 100 г ММАЕС і 71.09 г ГПТБ, розчинених у 350 мл 2-пропанолу, 3.28 г 18-краун-6 у вигляді 25 %-го водного розчину та 3.39 г ZnCl₂ у вигляді 20 %-го водного розчину. Суміш при перемі-

шуванні та нагріванні до 333 К витримували 5 год, охолоджували до кімнатної температури і переносили в ділільну лійку, додавали 350 мл толуолу, вимивали каталізатор і вакуумували за 313 К до 1/3 об'єму від початкової кількості. Залишок виливали у петролейний етер. Отриманий продукт (ППММАЕС-I) висушували спочатку на повітрі, а потім у вакуум-сушильній шафі за температури 303 К до постійної маси. Отримано 146 г (вихід 85.4 %) ППММАЕС-I, розчинного у більшості органічних розчинників. Продукт характеризувався M_n 465 г/моль, активним киснем 2.3 % та не містив епоксидних груп.

Аналогічно, виходячи із 100 г ММАЕС, 123 г гідропероксиду ізопропілбензолу (ГППБ), 3.4 г 18-краун-6, 3.5 г ZnCl₂ в 350 мл 2-пропанолу, синтезовано 187 г ППММАЕС-II (вихід 83.8 %)

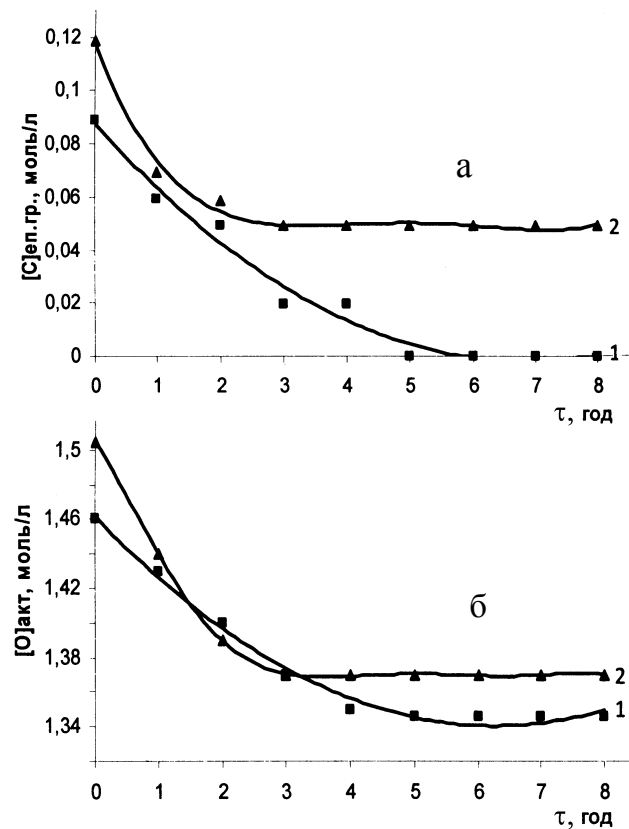


Рис. 3. Залежність концентрації епоксидних (а) та пероксидних груп (б) у реакційній суміші від тривалості реакції взаємодії ММАЕС з ГПТБ при 323 К у середовищі 2-пропанолу з використанням каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl₂ у співвідношенні (5.0 + 10.0) % мол. відповідно (1) та ZnCl₂ (10.0 % мол.) (2) і ГПТБ — 3 моль на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС.

Т а б л и ц я 4

Склад епоксидно-олігоестерних сумішей *

Компонент	Вміст компоненту, мас.ч.									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Смола ЕД-20	90.0	80.0	70.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
ППММАЕС-I	10.0	20.0	30.0	—	—	20.0	—	—	—	—
ППММАЕС-II	—	—	—	20.0	—	—	20.0	—	—	—
ММАЕС	—	—	—	—	20.0	—	—	20.0	—	—
ПО-I	—	—	—	—	—	—	—	—	20.0	—
ПО-II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.0
ТГМ-3	—	—	—	—	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

* Кількість поліетиленполіаміну (ПЕПА) у суміші складає 14 мас.ч.

з M_n 548 г/моль, активним киснем 3.0 %.

Структура синтезованих продуктів була підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. У синтезованих ППММАЕС у порівнянні з ММАЕС при 895 см^{-1} знайдена смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням —O—O— зв'язку. Поряд з цим у синтезованих олігомерах не спостерігається смуга поглинання при 912 см^{-1} , на що вказує відсутність вільних епоксидних груп, які за поданою вище реакцією заміщені на пероксидні фрагменти. Присутність метакрилатного фрагменту в молекулах ППММАЕС доведено наявністю смуги поглинання при 1620 см^{-1} , що відповідає подвійному зв'язку, та при 1720 см^{-1} , що характерно для валентних коливань >C=O -групи в естерах.

Синтезовані ППММАЕС, а також олігомери, що не містили метакрилатних фрагментів (ПО-I і ПО-II), вивчені як активні компоненти епоксидно-олігоестеракрилатних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Склад епоксидно-олігоестерних сумішей подано у табл. 4. Для порівняння вивчали суміші, які містили вихідний ММАЕС (композиції V і VIII).

Процес структурування поданих вище сумішей вивчали ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім за 383, 403 і 423 К — протягом 75 хв. Контроль за структурними змінами проводили за зміною гель-фракції (G) та твердості (T) отриманих плівок. Деякі отримані результати представлені в табл. 5.

Аналізуючи дані табл. 5, знаходимо, що збі-

Т а б л и ц я 5

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості структурування і складу сумішей за температури 403 К

Номер композиції	Показник	Значення показника за час структурування, хв					
		24 год за н.у.	15	30	45	60	75
I	G	79.9	98.0	98.1	98.2	98.2	98.7
	T	0.47	0.67	0.79	0.80	0.82	0.82
II	G	78.2	96.7	97.4	97.4	97.7	98.4
	T	0.67	0.78	0.81	0.81	0.81	0.83
III	G	75.8	94.2	94.5	94.8	94.9	95.2
	T	0.67	0.81	0.82	0.83	0.83	0.82
IV	G	84.5	92.5	92.7	92.6	93.3	94.5
	T	0.66	0.68	0.69	0.71	0.74	0.75
V	G	84.7	94.5	95.7	95.9	95.9	95.8
	T	0.61	0.69	0.73	0.73	0.74	0.74
VI	G	85.4	92.3	93.2	93.8	94.0	95.5
	T	0.46	0.71	0.72	0.73	0.74	0.74
VII	G	85.1	91.2	91.5	91.6	92.4	92.3
	T	0.62	0.70	0.72	0.72	0.73	0.74
VIII	G	87.9	92.03	92.58	92.5	92.3	93.3
	T	0.55	0.72	0.74	0.74	0.74	0.74
IX	G	83.1	85.4	87.1	88.7	89.5	90.6
	T	0.36	0.62	0.63	0.69	0.69	0.70
X	G	84.2	87.6	88.6	88.7	89.6	90.5
	T	0.51	0.67	0.68	0.73	0.75	0.78

П р и м і т к и. Вміст гель-фракції (G) в %; твердість плівок (T), відн. од.; н.у. — нормальні умови.

льшення кількості ППММАЕС-I у суміші від 10.0 до 30.0 мас. ч. (композиції I—III) зменшує вміст гель-фракції, але збільшує твердість плівок як за кімнатної температури, так і при нагріванні. Це можна пояснити, виходячи із міркування, що при збільшенні кількості ППММАЕС-I зменшується частка зшитих молекул, які утворюються внаслідок структурування смоли ЕД-20 у присутності ПЕПА. Молекули ППММАЕС-I внаслідок розкладу пероксидних груп ініціюють полімеризацію за подвійними зв'язками, що приводить не тільки до утворення тривимірної структури, але й лінійної, яка є розчинною в органічних розчинниках. Введення у суміш молекул ТГМ-3 (композиція IV) збільшує кількість продуктів, які хімічно не зв'язані із структурованою ЕД-20.

Використання як активного додатку ППММАЕС-II (композиція IV) у порівнянні з сумішшю, що містить ППММАЕС-I (композиція II) призводить до зменшення гель-фракції у структурованому зразку при 403 К впродовж 75 хв. Це не стосується структурування за кімнатної температури впродовж 24 год і свідчить про меншу термічну стабільність –О–О– зв'язку в ізопропілбензолному фрагменті смоли ППММАЕС-II у порівнянні із трет-бутоксипероксидним фрагментом. Вичерпування пероксидних груп на початковій стадії в молекулі ППММАЕС-II не дає можливості значного підвищення утворення тривимірних структур внаслідок полімеризації за метакрилатними фрагментами. Присутність у вихідній суміші молекул ТГМ-3 (композиція VII) не сприяє підвищенню зростання кількості тривимірних структур при збереженні твердості плівок, що вказує на утворення двох різних за природою зшитих структур, тобто тривимірної структури за участю смоли ЕД-20 і структури на основі ППММАЕС-II і ТГМ-3. Використання як активного додатку вихідної смоли ММАЕС, яка не містить пероксидної групи, а має у своїй структурі епоксидну групу і метакрилатний фрагмент (композиція V), дає можливість аналогічно композиціям IV і VI підвищити вміст нерозчинних продуктів при формуванні плівки за кімнатної температури. У даному випадку молекула ММАЕС приєднується до молекул смоли ЕД-20 внаслідок взаємодії її епоксидної групи з епоксидними групами ЕД-20 у присутності затвердника ПЕПА.

Введення у таку суміш додатково олігоестеракрилату ТГМ-3 (композиція VIII), як і слід було очікувати, призводить до зменшення кількості нерозчинних продуктів. При використанні як активного додатку олігомерів ПО-I і ПО-II (композиції IX і X) замість ППММАЕС-I (композиція VI) і ППММАЕС-II (композиція II) спостерігається зменшення кількості гель-фракції і твердості плівок. До того ж застосування ПО-II, який містить пероксидні групи в ізопропілбензолному фрагменті, у порівнянні з ПО-I, в якому –О–О– зв'язки знаходяться у трет-бутоксипероксидному фрагменті, дає можливість підвищувати як вміст гель-фракції, так і твердість вже на початковому етапі структурування. Це пов'язано, на наш погляд, із термічною стабільністю –О–О– зв'язків у відповідних фрагментах.

Для встановлення термічної стабільності використаних додатків були проведені їх дериватографічні дослідження на приладі Derivatograph Q-1500 D системи Паулік–Паулік–Ердей у динамічному режимі в діапазоні температур 293—750 К при швидкості нагрівання 2.5 град·х⁻¹ в атмосфері повітря за методикою, наведеною в роботі [8].

Розрахунок кінетичних параметрів термолізу на стадії розкладу пероксидних груп проводили за методикою [9, 10] із застосуванням програмного пакету Mathcad 2011 Professional на базі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі за методом найменших квадратів:

$$\ln \frac{dW}{Wk \cdot dT} = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{Wk} \right),$$

де W — втрата маси зразка при заданій температурі T , мг; Wk — сумарна втрата маси зразка на даній стадії, мг; z — передекспоненційний множник, с⁻¹; E — енергія активації, кДж/моль; R — універсальна газова стала ($R=8.314$ Дж/моль·К); q — швидкість нагрівання зразка, град/хв.

Отримані результати подані на рис. 4—6 і в табл. 6.

З даних, наведених у табл. 6, знаходимо, що найвищою термічною стійкістю характеризується ММАЕС, в молекулі якого містяться тільки метакрилатна і епоксидна групи. Появу незначного екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 568 К, який супроводжується невеликою втратою маси в області температур 550—593 К, можна пов'язати з частко-

Т а б л и ц я 6

Кінетичні параметри термічної стійкості олігомерів

Олігомер	Температура, К			Порядок реакції	$z, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$k \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$
	Початок втрати маси	Закінчення втрати маси	Максимум екзоэффекту				
ММАЕС	550	593	568	—	—	—	—
ППММАЕС-I	490	553	631	—	—	—	—
ППММАЕС-II	393	475	445	1.5	$2.94 \cdot 10^{12}$	124	0.38
ПО-I	393	475	440	1.4	$1.33 \cdot 10^{18}$	168	0.89
ПО-II	383	485	423	0.5	$1.70 \cdot 10^2$	31	1.89

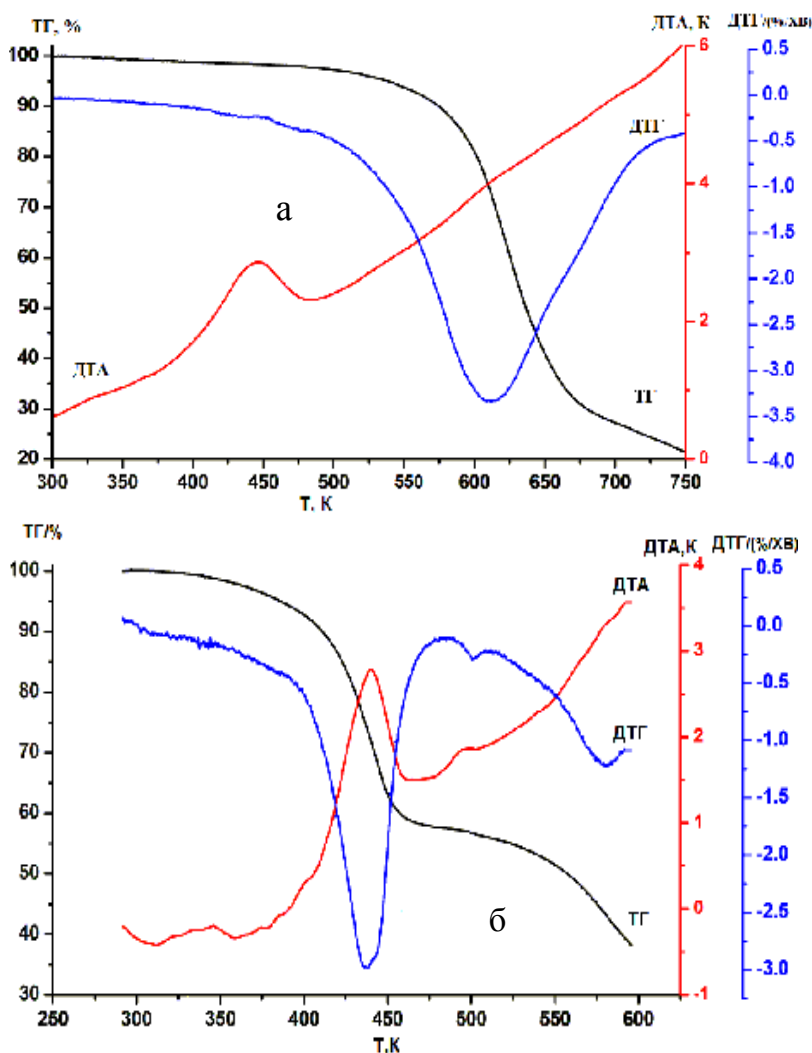


Рис. 4. Криві ТГ, ДТГ та ДТА для ППММАЕС-I (а) і ППММАЕС-II (б).

вою деструкцією олігомеру, ускладненою процесами полімеризації за подвійним зв'язком у молекулі ММАЕС.

Введення в молекулу ММАЕС пероксидних груп (олігомери ППММАЕС-I і ППММАЕС-II) призводить до зменшення термічної стійкості таких сполук (рис. 4, табл. 6). Причому найвищу термічну стійкість проявляє ППММАЕС-I. Це впливає на вміст у структурованих зразках кількості нерозчинних продуктів (табл. 5). Нижча термічна стабільність ППММАЕС-II у порівнянні з ППММАЕС-I приводить до того, що при структуруванні суміші, яка містить ППММАЕС-II, вже за кімнатної температури вміст гель-фракції сягає 84.5 % (композиція IV) у порівнянні з 78.2 % у випадку ППММАЕС-I. Крім того, вища стабільність ППММАЕС-I приводить до поступового розкладу $-O-O-$ зв'язку у такому олігомері і дає можливість у процесі структурування збільшувати вміст гель-фракції до 98.4 % при 403 K та час 75 хв (композиція II).

Варто також зауважити, що розклад $-O-O-$ зв'язків у молекулі ППММАЕС-I і втрата його маси на першій стадії термолізу супроводжується появою чіпкого екзотермічного ефекту на кривій ДТА, з

максимумом за температури 531 К (рис. 4, а). Незначну втрату маси такого олігомеру на першій стадії термолізу можна пояснити ускладненням деструкції олігомеру процесами полімеризації, зумовленими наявністю в молекулі ППММАЕС-І метакрилатних фрагментів. На це вказують результати диференційного термічного аналізу олігомерів ММАЕС і ППММАЕС-І, наведені на рис. 5. Максимум екзотермічного ефекту ППММАЕС-І, зумовлений розкладом $-O-O-$ зв'язків, зміщений в область нижчих температур у порівнянні з ММАЕС, для якого поява екзо ефекту на кривій ДТА зумовлена процесами полімеризації за метакрилатними групами.

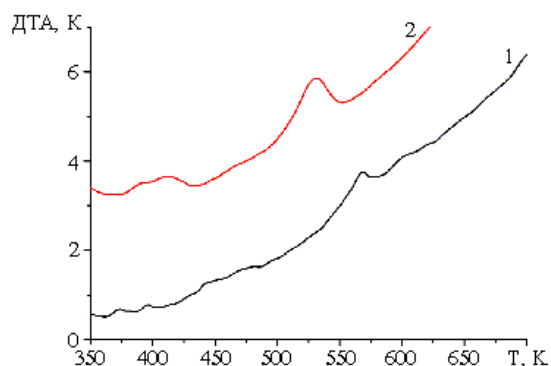


Рис. 5. Криві ДТА ММАЕС (1) і ППММАЕС-І (2).

У ППММАЕС-ІІ, який у порівнянні з ППММАЕС-І проявляє нижчу термічну стабільність, відсутнє накладання екзо ефектів, пов'язаних із розкладом пероксидної групи і полімеризацією за подвійним зв'язком. Тому для такого олігомеру спостерігається інтенсивна втрата маси на кривій ТГ (рис. 4, б) внаслідок розкладу $-O-O-$ зв'язку в області температур 390—475 К. Вона супроводжується яскраво вираженим екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом температури 445 К.

Про накладання екзо ефектів, пов'язаних з розкладом $-O-O-$ груп та полімеризацією за подвійними зв'язками у метакрилатному фрагменті, свідчить також той факт, що відсутність

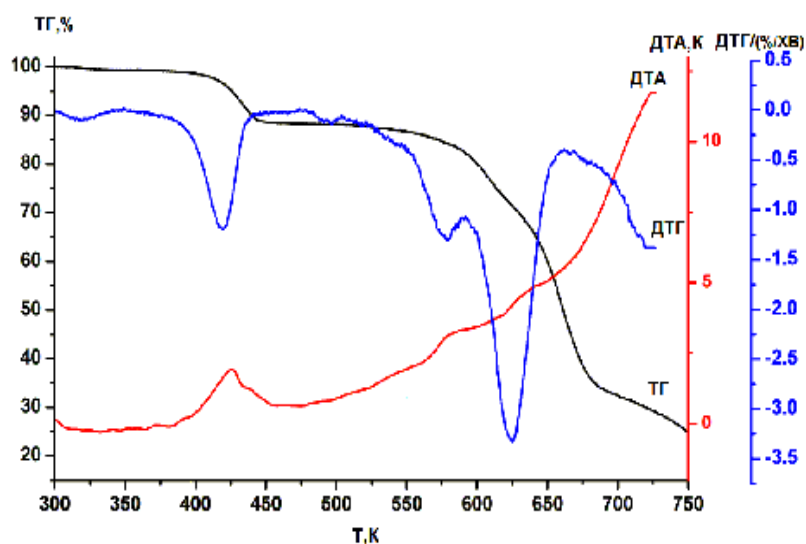


Рис. 6. Криві ТГ, ДТГ і ДТА (ПО-І).

метакрилатної групи (олігомери ПО-І) приводить до зменшення температури втрати маси (табл. 6 і рис. 6). Максимум екзо ефекту проявляється за температури 440 К (рис. 6), причому значення ефективної константи швидкості розкладу такого олігомеру є більшою, у порівнянні із ППММАЕС-ІІ (табл. 6), що підтверджує меншу стабільність ПО-І. Менша стабільність ПО-І у порівнянні зі сполуками, що містять метакрилатні фрагменти (олігомери ППММАЕС-І і ППММАЕС-ІІ), призводить до зменшення кількості гель-фракції у структурованих зразках за їх участю (табл. 5, композиція ІХ). Подальше зменшення кількості нерозчинних продуктів спостерігається і в олігомері ПО-ІІ, який у порівнянні з ПО-І характеризується ще меншою термічною стабільністю (табл. 6).

ВИСНОВКИ. Таким чином, завдяки проведеним дослідженням розроблена методика та синтезовані на основі епоксидної смоли ЕД-24 нові функціональні олігомери, які містять у своїй структурі метакрилатний фрагмент та пероксидну групу. Синтезовані функціональні олігомери вивчені як добавки до епокси-олігоестерних сумішей у процесах структурування за температури 403 К. Встановлено, що присутність у молекулі олігомеру одночасно ненасиченого зв'язку і пероксидної групи дає можливість підвищувати, у порівнянні із добавками, які містять тільки $-O-O-$ зв'язок і епоксидну групу, вміст гель-фракції у структурованих зразках. Дериватографічними

дослідженнями показано, що синтезовані функціональні олигомери, у порівнянні з відомими, що містять пероксидну і епоксидну групи, характеризуються більш високою термічною стабільністю.

РЕЗЮМЕ. На основе эпоксидной смолы ЭД-24 синтезированы функциональные олигомеры, содержащие одновременно метакрилатный фрагмент и трет-бутоксипероксидную или изопропилпероксидную группу. Синтезированные олигомеры изучены в качестве добавок к эпокси-олигоэстерным смесям на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 и олигоэстеракрилата ТГМ-3. Дериватографическими исследованиями установлена термическая стабильность этих олигомеров.

SUMMARY. The functional oligomers containing simultaneously methacrylate fragment and tert-butoxyperoxide or isopropylperoxy groups have been synthesized on the basis of ED-24 epoxy resin. The synthesized oligomers have been studied as additives to epoxy-oligoesteric mixtures based on ED-20 commercial epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate. The thermal stability of the mentioned oligomers has been determined by derivatographic analysis.

Національний університет „Львівська політехніка”

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Червінський Т.І., Яцишин О.І. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8. -С. 137—141.
2. Voronov S., Samaryk V. // Chemistry and Chemical Technology. -2007. -1, № 1. -Р. 1—13.
3. Ellis B. // Chemistry and Technology of Epoxy Resis. Blackie Academic and Professional. -London, 1993.
4. Firdous Habib, Madhu Bajpai // Chemistry and Chemical Technology. -2010. -4, № 3. -Р. 205—216.
5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 5. -С. 50—54.
6. Bazyliak L., Bratychak M., Brostow W. // Mater. Res. Innovat. -1999. -№ 3. -Р. 132—137.
7. Братичак М.М., Шуст О.В., Астахова О.Т., Ягупольський Ю.Л. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 8. -С. 116—120.
8. Братичак М.М., Кочубей В.В., Базиляк Л.І., Ван-Чін-Сян Ю.Я. // Там же. -2003. -69, № 2. -С. 120—123.
9. Липскис А.Л., Квинкис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. //Высокомолекуляр. соединения. -1976. -(А) XVIII, № 2. -С. 426—431.
10. Серета О.А., Семеншин Д.І., Борова О.Я. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 2. -С. 25—28.

Надійшла 05.09.2012