

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

## ОЛГОМЕРИ НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОГО ДІАНГІДРИДУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШАХ

Запропоновано методику синтезу із піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-510 та *n*-бутилового спирту олігомеру з карбоксильними групами (КОС) та на його основі за реакцією з пероксидною похідною епоксидної смоли ЕД-24 (ПО) розроблено метод одержання олігомеру, що містить у своїй структурі карбоксильні, гідроксильні та пероксидні групи (ПКОС). Вивчено вплив температури і часу на швидкість протікання реакції між КОС і ПО. Розраховано ефективні константи швидкості такої реакції та визначено енергію активації з використанням як каталізатора бензилтриетиламонію хлористого. Структуру КОС і ПКОС підтверджено хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами дослідження. Показано можливість застосування КОС і ПКОС як компонентів епокси-олігоестерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3.

*ВСТУП.* Одним із методів одержання виробів із заданими властивостями на основі полімерних матеріалів є суміщення різних за природою полімерів [1]. Водночас для досягнення необхідних хімічних та фізико-механічних властивостей необхідно, щоб усі компоненти полімерної суміші були хімічно зв'язані в єдину просторовозшити сітку [2]. Тому, в переважній більшості, олігомери (смоли), що використовують для формування виробу, повинні містити функціональні групи, які за кімнатної температури або при нагріванні здатні реагувати між собою [3]. Причому на особливу увагу заслуговують олігомери, що у своїй структурі містять групи, здатні утворювати зшиті структури як за конденсаційними, так і за полімеризаційними механізмами [4].

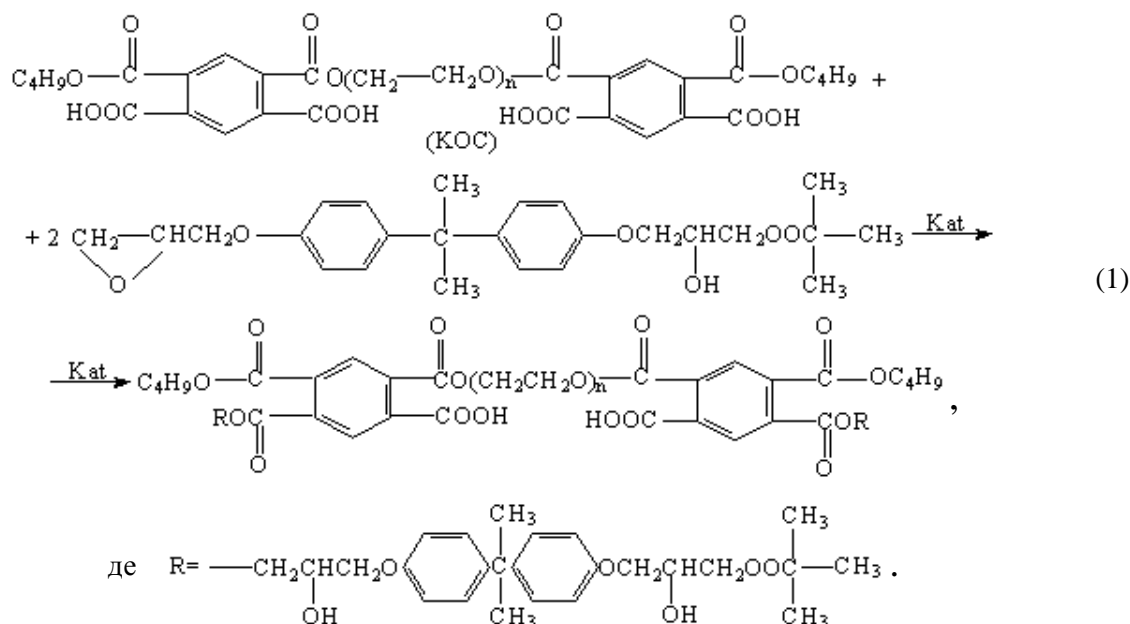
Раніше [5] була описана можливість створення на основі піромелітового діангідриду олігомеру, який одночасно у своїй структурі містить карбоксильні, перестерні, епоксидні та гідроксильні групи. Такий олігомер знайшов застосування як активний компонент епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3 [6]. Синтез олігомеру проводили, виходячи із карбоксилвмісного продукту, отриманого з піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-11 і гідропероксиду трет-бутилу та дигліциділового етеру дифенілолпропану [6]. Каталізатором реакції був бензилтриетиламоній хлористий. Утворення олігомеру, в структурі яко-

го знаходяться різні за природою функціональні групи, відбувається внаслідок взаємодії епоксидної групи дигліциділового етеру дифенілолпропану з карбоксильними групами олігомеру на основі піромелітового діангідриду. Продукт з молекулярною масою 1800 г/моль, крім перестерних і гідроксильних груп, містить вільні карбоксильні та епоксидні групи. Присутність у молекулі олігомеру вільних карбоксильних та епоксидних груп призводить до того, що такий продукт у процесі зберігання поступово переходить у нерозчинний стан. Це відбувається внаслідок взаємодії епоксидних груп з карбоксильними. Каталізатором такої реакції є карбоксильні групи олігомеру [7].

У роботі вивчена можливість одержання на основі піромелітового діангідриду олігомеру, який містив би у своїй структурі пероксидні, карбоксильні та гідроксильні групи, але не містив би вільних епоксидних груп (ПКОС), за реакцією (1), наведеною нижче.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* КОС одержували внаслідок взаємодії піромелітового діангідриду (ПМДА) з *n*-бутиловим спиртом та поліетиленгліколем (ПЕГ-510) з молекулярною масою (*M<sub>n</sub>*) 510 г/моль у конденсованій фазі за температури 363—393 К.

У реактор, що містить ефективну механічну мішалку та термометр, завантажували 34.8 г (0.0688 моль) сухого ПЕГ-510, 30.0 г (0.138 моль) ПМДА і 0.6 мл піридину. Суміш за температури 393 К перемішували протягом 16 год, охолоджу-



вали до 353 К і додавали 10.2 г (0.138 моль) 1-бутанолу. Реакційну масу витримували ще 15 год за температури 363—373 К і надалі вакуумували за 373 К для відділення непрореагованого 1-бутанолу. Отримували з практично кількісним виходом КОС із кислотним числом (к.ч.) 183 мг КОН/г (теоретичне к.ч. — 205.1 мг КОН/г) та числом омилення (ч.о.) 418.3 мг КОН/г (теоретичне ч.о. — 410.2 мг КОН/г).

В ІЧ-спектрі КОС, записаному на електрофотометрі Specord M-80 із хлороформного розчину (рис. 1), виявлені смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням НО-групи при  $3410 \text{ см}^{-1}$  та  $\nu_{\text{C-O}}$  при  $1250 \text{ см}^{-1}$  карбоксильної групи. Наявність естерних угруповань, які ут-

ворилися внаслідок приєднання молекул спирту до молекули піромелітового діангідриду, підтверджена інтенсивною характеристичною смугою поглинання карбонільної групи при  $1732 \text{ см}^{-1}$ , а також смугою поглинання при  $1100 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням С-О-зв'язків. Присутність у молекулі КОС бензенових ядер підтверджена набором смуг при 1600, 1580, 1500 і  $1460 \text{ см}^{-1}$ . Набір смуг поглинання при 2872— $2910 \text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням С-Н зв'язків у метиленових та метильних групах *n*-бутильних фрагментів.

Використана для реакції (1) пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-24 ПО синтезована за методом, представленим у роботі [8]. Для неї було знайдено:  $M_n$  — 424 г/моль (теоретична  $M_n$  — 430 г/моль), активний кисень ( $[\text{O}]_{\text{акт}}$ ) 2.9 % (теоретичний — 3.2 %), епоксидне число (е.ч.) 9.0 % (теоретичне — 10.0 %). При розробленні методики синтезу ПКОС застосовували кінетичні залежності, отримані в роботі [6]. Каталізатором реакції був водний розчин бензилтриетиламонію хло-

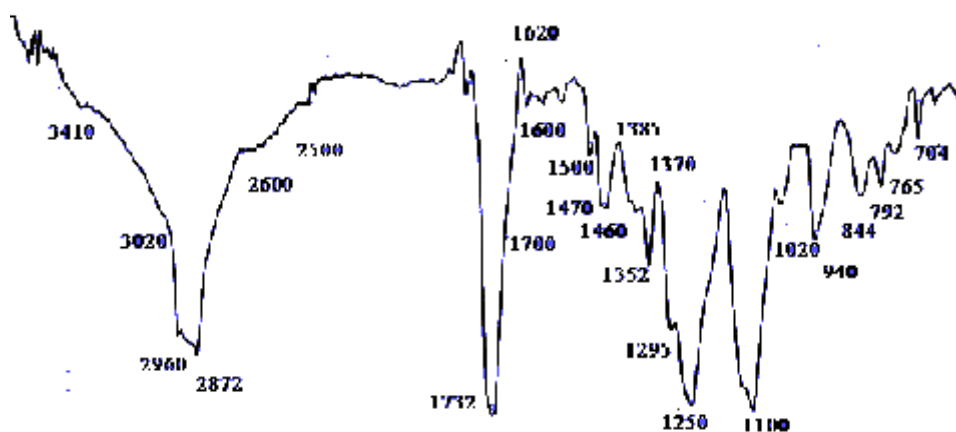


Рис. 1. ІЧ-спектр КОС.

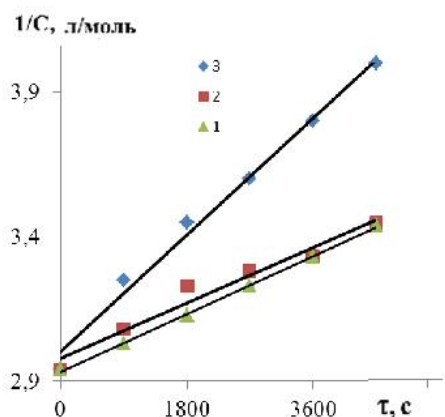


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах  $1/C$ — $\tau$  для реакції КОС з ПО за температури: 313 (1), 323 (2) і 333 К (3) у середовищі ізопропанолу при використанні каталізатора БТЕАХ в кількості 30 % мол. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Вміст КОС — 1 моль на 2 г-екв. епоксидної групи ПО.

ристого (БТЕАХ). Деякі кінетичні залежності реакції КОС із ПО від температури, одержані за методикою, описаною в роботі [6], подані на рис. 2 і наведені нижче:

| $T, K$   | 313            | 323            | 333            |
|--|----------------|----------------|----------------|
| $K_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | $1.1 \pm 0.29$ | $1.2 \pm 0.30$ | $2.4 \pm 0.29$ |

( $K_{\text{ef}}$  — ефективна константа швидкості реакції).

Із рис. 2 знаходимо, що реакція між КОС та ПО вже при 313 К значно сповільнюється. З іншого боку, враховуючи присутність у ПО та продукті, який утворюється внаслідок реакції (ПК-ОС), пероксидних груп, проведення реакції (1) за температури вище 333 К є небажаним внаслідок можливого термічного розкладу лабільних —О—О— зв'язків, що містяться у цих сполуках [9].

Інтерпретація даних, представлених вище, в Арреніусівських координатах (рис. 3) дала можливість визначити ефективну енергію активації реакції між КОС і ПО:  $30.7 \pm 0.1$  кДж/моль.

Результати вивчення впливу часу реакції (1) на зміну концентрації функціональних груп у реакційному середовищі подані на рис. 4. З рисунку знаходимо, що зменшення концентрації карбоксильних груп наполовину відбувається вже за 8—9 год. При цьому за цей період у реакційному середовищі практично відсутні епоксидні групи. Це дає можливість констатувати, що за 8—9 год відбувається повне приєднання молекул ПО до КОС.

Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу ПКОС. Синтезували ПКОС у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником та термометром. У реактор завантажували 50 г КОС, розчиненого в 200 мл ізопропанолу, 29 г ПО, розчиненого в 200 мл ізопропанолу та 5.2 г БТЕАХ, розчиненого в 3.5 мл води. Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і витримували при постійному перемішуванні за вищевказаної температури впродовж 9 год. Надалі до суміші додавали 500 мл хлороформу, переносили в ділільну лійку, відмивали водою каталізатор та вакуумували за температури 323 К до постійної маси. Отримували ПКОС з виходом 89.3 % з  $M_n$  1890 г/моль (теоретична — 1950 г/моль), вмістом кар-

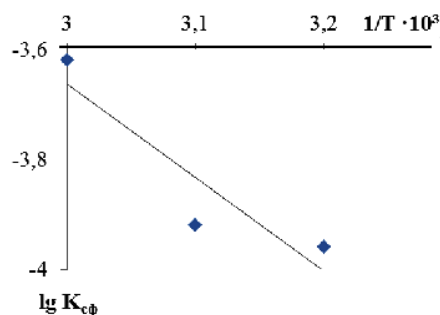


Рис. 3. Залежність  $\lg K_{\text{ef}}$  від  $1/T$  для реакції взаємодії КОС з ПО в середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ.

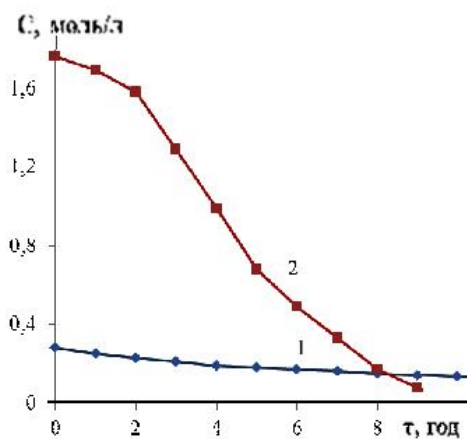


Рис. 4. Вплив часу реакції за температури 323 К на зміну концентрації карбоксильних (1) і епоксидних груп (2) при взаємодії КОС з ПО у середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ. Співвідношення КОС : ПО рівне 1:2 (моль).

боксильних груп 6.5 % (теоретичний — 4.6 %) та активним киснем ( $[O]_{\text{акт}}$ ) 1.4 % (теоретичний — 1.6 %). ПКОС розчиняється в ацетоні, діоксані, ізопропанолі, хлороформі та інших органічних розчинниках. У його молекулі відсутні епоксидні групи.

В ІЧ-спектрі (рис. 5) ПКОС, у порівнянні із ІЧ-спектром (рис. 1) вихідного КОС, практично зберігаються всі смуги поглинання, характерні для функційних груп, за винятком смуг при 1380 і 1360  $\text{см}^{-1}$ . Дублет смуг поглинання при 1380, 1360  $\text{см}^{-1}$  характеризує гем-диметильні коливання групи  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$  і підтверджує входження в структуру ПКОС пероксидного фрагменту  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-$ . Що стосується інших смуг поглинання, то у синтезованому продукті (ПКОС) спостерігається зменшення інтенсивності смуги карбонільного поглинання у карбоксильній групі при 1700  $\text{см}^{-1}$  та збільшення інтенсивності поглинання  $\text{C}=\text{O}$ -групи в естерних фрагментах при 1728  $\text{см}^{-1}$ , що свідчить про хімічну взаємодію карбоксильних груп КОС з епоксидними групами ПО з утворенням естерів. На хімічну взаємодію між молекулами КОС і ПО вказує також поява у спектрі (рис. 5) нової смуги валентних коливань при 3432  $\text{см}^{-1}$ , яка відноситься до вторинної гідроксильної групи, що утворюється внаслідок приєднання епоксидного кільця ПО до карбоксильних груп КОС, та відсутність у спектрі смуги поглинання при 910  $\text{см}^{-1}$ , що характеризує епоксидне кільце.

Можливість використання ПКОС як компоненту епокси-олігоестерних сумішей вивчена на прикладі сумішей, поданих у табл. 1. Для порівняння вивчали суміш, яка замість синтезо-

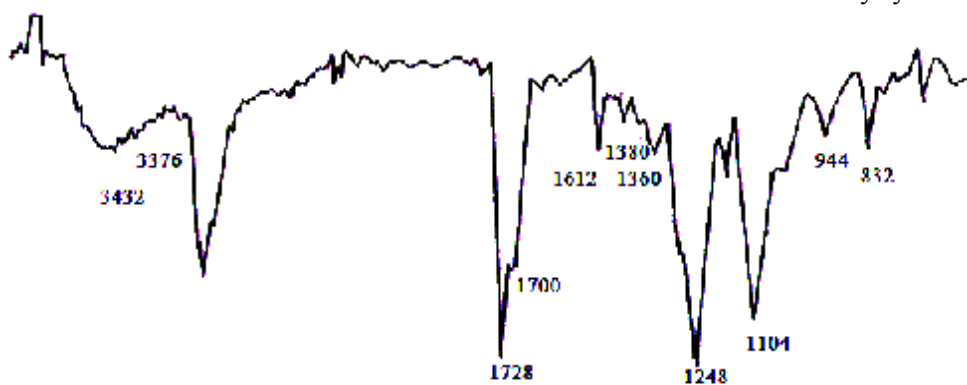


Рис. 5. ІЧ-спектр ПКОС.

Т а б л и ц я 1  
Склад епокси-олігоестерних сумішей

| Компонент   | Вміст компонента, м.ч. |      |      |      |      |      |
|-------------|------------------------|------|------|------|------|------|
|             | I                      | II   | III  | IV   | V    | VI   |
| Смола ЕД-20 | 82                     | 86   | 89   | 90   | 89   | 91   |
| ПКОС        | 9                      | 5    | 2    | 10   | —    | —    |
| КОС         | —                      | —    | —    | —    | 2    | —    |
| ТГМ-3       | 9                      | 9    | 9    | —    | 9    | 9    |
| ПЕПА        | 11.5                   | 12.3 | 12.4 | 12.5 | 12.4 | 14.0 |

П р и м і т к и. Вміст ПЕПА розраховано на кількість епоксидних груп смоли ЕД-20, виходячи із співвідношення на 20 г епоксидних груп 14 м.ч. ПЕПА.

ваного ПКОС містила вихідний олігомер КОС (суміш V) та суміш, яка у своєму складі містила тільки смола ЕД-20 та ТГМ-3 (суміш VI).

Формування просторовозшитих структур на основі епокси-олігоестерних сумішей вивчали ступінчасто: на початку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім при нагріванні за 383, 403 або 423 К протягом 15—75 хв. Контроль за формуванням продуктів зшитої будови проводили внаслідок визначення гель-фракції (Г) структурованих плівок та вимірювання їх твердості (Т) за маятниковим приладом М-3 за кімнатної температури.

Деякі з отриманих результатів наведені в табл. 2, з якої знаходимо, що зростання температури та тривалості формування плівок приводить до збільшення як кількості нерозчинних продуктів, так і твердості полімерних плівок. Ріст кількості ПКОС у суміші (суміш I) призводить до

зменшення гель-фракції у зразках, структурованих за кімнатної температури. Далі при нагріванні до 383, 403 або 423 К відбувається збільшення як гель-фракції, так і твердості плівок. Причому за 75 хв термічного оброблення зразків значення величини гель-фракції для сумішей, які містять 9 м.ч. (суміш I),

Т а б л и ц я 2

**Залежність вмісту гель-фракції (Г, %) та твердості плівок (Т, відн.од.) від температури, тривалості процесу структурування та складу епокси-олігоестерних сумішей**

| Т, К | Номер суміші | Значення величин Г і Т за час структурування, хв |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|--------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      |              | 24 год (н.у.)                                    |      | 15   |      | 30   |      | 45   |      | 60   |      | 75   |      |
|      |              | Г  | Т    | Г    | Т    | Г    | Т    | Г    | Т    | Г    | Т    | Г    | Т    |
| 383  | I            | 57.8   | 0    | 75.9 | 0.38 | 80.2 | 0.47 | 84.0 | 0.62 | 85.1 | 0.63 | 86.8 | 0.69 |
|      | II           | 72.2   | 0    | 80.6 | 0.51 | 82.4 | 0.53 | 85.4 | 0.67 | 86.8 | 0.74 | 87.7 | 0.76 |
|      | III          | 60.4   | 0    | 69.0 | 0.57 | 82.2 | 0.58 | 86.5 | 0.61 | 87.3 | 0.70 | 87.7 | 0.72 |
|      | IV           | 78.9   | 0.29 | 81.2 | 0.76 | 84.0 | 0.79 | 86.0 | 0.80 | 90.0 | 0.81 | 90.0 | 0.82 |
|      | V            | 6.7  | п.л. | 31.2 | п.л. | 43.1 | п.л. | 52.7 | п.л. | 53.8 | п.л. | 57.3 | п.л. |
| 403  | I            | 57.8   | 0    | 78.9 | 0.46 | 80.9 | 0.49 | 84.6 | 0.64 | 85.4 | 0.69 | 86.5 | 0.77 |
|      | II           | 72.2   | 0    | 84.2 | 0.63 | 84.5 | 0.73 | 85.4 | 0.73 | 86.8 | 0.75 | 87.7 | 0.76 |
|      | III          | 60.4   | 0    | 78.4 | 0.58 | 85.4 | 0.61 | 85.6 | 0.64 | 86.4 | 0.72 | 87.7 | 0.74 |
|      | IV           | 78.9   | 0.29 | 82.1 | 0.78 | 85.8 | 0.79 | 86.2 | 0.80 | 90.0 | 0.81 | 90.1 | 0.83 |
|      | V            | 6.7  | —    | 59.3 | 0.06 | 68.7 | 0.10 | 72.3 | 0.27 | 76.6 | 0.42 | 79.6 | 0.68 |
| 423  | I            | 57.8   | 0    | 78.9 | 0.47 | 80.0 | 0.62 | 84.4 | 0.71 | 87.4 | 0.83 | 87.4 | 0.83 |
|      | II           | 72.2   | 0    | 84.4 | 0.65 | 85.1 | 0.75 | 86.7 | 0.76 | 86.9 | 0.77 | 88.2 | 0.79 |
|      | III          | 60.4   | 0    | 82.4 | 0.69 | 85.8 | 0.80 | 86.4 | 0.82 | 88.5 | 0.89 | 89.8 | 0.93 |
|      | IV           | 78.9   | 0.29 | 83.1 | 0.79 | 85.0 | 0.84 | 89.6 | 0.88 | 90.4 | 0.89 | 90.4 | 0.90 |
|      | V            | 6.7  | —    | 71.9 | 0.22 | 76.4 | 0.39 | 80.3 | 0.42 | 83.7 | 0.66 | 85.4 | 0.69 |
|      | VI           | 71.7   | 0.26 | 79.1 | 0.71 | 86.6 | 0.82 | 87.6 | 0.87 | 92.1 | 0.87 | 92.1 | 0.87 |

П р и м і т к и. Вміст гель-фракції визначали (Г) у структурованих зразках шляхом екстракції в ацетоні, %; твердість плівок (Т) встановлювали за маятниковим приладом М-3; п.л. — плівки липкі.

5 м.ч. (суміш II) і 2 м.ч. (суміш III) практично не відрізняються. Якщо при структуруванні за кімнатної температури у формуванні молекул зшитої будови приймає участь епоксидна смола ЕД-20 та затвердник поліетиленполіамін (ПЕПА), то вже при нагріванні — функціональні групи ПКОС та ЕД-20. Про це свідчать результати структурування суміші IV, яка у своєму складі не містить молекул ТГМ-3. У випадку сумішей I–III, що містять молекули олігоестеракрилату ТГМ-3, при структуруванні за кімнатної температури плівки залишаються липкими. Суміш IV вже при структуруванні за кімнатної температури, у порівнянні із сумішами I–III, характеризується твердістю, рівною 0.29 відн. од. Крім карбоксильних, гідроксильних і епоксидних груп молекул ПКОС і ЕД-24, у формуванні структур просторово-зшитої будови приймають участь і пероксидні групи олігомеру ПКОС. На це вказують результати, отримані при структуруванні суміші V, яка замість ПКОС

містить вихідний олігомер КОС. Суміш V при структуруванні за температури 383 К залишається липкою і характеризується невисоким ступенем утворення продуктів тривимірної будови. Тільки нагрівання полімерних плівок на основі суміші V до температури 403 К і вище дає можливість як підвищити вміст гель-фракції, так і отримати за 75 хв нагрівання плівки, що мають твердість 0.68–0.69 відн. од.

Порівнюючи плівки, отримані за участю ПКОС (суміші I–IV), з плівками, в складі яких відсутній ПКОС (суміш IV), знаходимо, що вони характеризуються практично такою ж кількістю нерозчинних продуктів і мають таку ж твердість. Водночас полімерні плівки, одержані із сумішею I–IV, у порівнянні з плівками на основі суміші VI, є більш еластичними та стійкішими до дії агресивних середовищ. Адгезія плівок за методом решітчастого надрізу становить „одиницю”. Підвищення еластичності плівок можна пояснити присутністю в молекулі ПКОС фрагментів по-

літєленгліколю. Стійкість плівок до агресивних середовищ досягається внаслідок зв'язування молекул олігоестеракрилату ТГМ-3 у полімерній сітці при розкладі  $-O-O-$  зв'язків ПКОС.

Таким чином, на основі проведених досліджень розроблені методики синтезу з використанням піромелітового діангідриду та поліетилєнглїколю ПЕГ-510 і *n*-бутилового спирту нового олігомеру, що містить вільні карбоксильні групи, і на його основі — продукту, що має у своїй структурі вільні карбоксильні, гідроксильні і пероксидні групи. Синтезовані продукти можуть знайти застосування як компоненти епоксидно-олїгоестерних сумішей з метою підвищення еластичності та хїмічної стійкості полімерних плівок.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано олігомер (КОС), в структурі якого містяться вільні карбоксильні групи, на основі піромелітового діангідриду, поліетилєнглїколя ПЕГ-510 і *n*-бутанола. По реакції взаємодїї КОС з пероксидною производною епоксидної смоли ЕД-24 (ПО) отримано продукт (ПКОС), що містить вільні карбоксильні, пероксидні та гідроксильні групи. Структура КОС і ПКОС підтверджена хїмічєскими та ІК-спектроскопічєскими методами дослідження. Предложено використовувати КОС і ПКОС як компоненти епоксидно-олїгоестерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-24 і олігоестеракрилату ТГМ-3, структурі яких досліджували ступєнчато: спочатку 24 год при кімнатній температурі, далі — з наступним нагрєванєм до 383, 403 або 423 К в течение 15–75 мин. Отримані полімерні плівки характеризуються вмістом гєль-фракції 86,8–89,8 % і твердістю 0,69–0,93 од. в. в.

Національний університет „Львівська політехніка”

**SUMMARY.** The compound containing free carboxy groups (COA) has been synthesized via interaction between oligomer with fragments of pyromellitic dianhydride, PEG-510 polyethylene glycol and *n*-butyl alcohol. The compound (PCOA) with carboxy, peroxy and hydroxy groups has been synthesized in accordance to interaction between COA and peroxy derivative of epoxy resin ED-24 (PO). The structure of COA and PCOA has been confirmed by chemical and IR-spectroscopy methods. It was suggested to use COA and PCOA as components of epoxy-oligoesteric mixture based on ED-20 epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate. Cross-linking of them has been studied stepwise: 24 h at room temperature, then while heating to 383, 403 or 423 K during 15–75 min. Obtained films are characterized by gel-fraction content of 86.8–89.8 % and hardness of 0.69–0.93 rel.units.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Гетьманчук Ю.П. Хїмічна технологія синтезу високомолекулярних сполук. - Львів: Вид-во Націон. ун-ту „Львівська політехніка”, 2009.
2. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хїмія і технологія олігомерів. - Київ: Видавничо-полїграфічний центр „Київський університет”, 2008.
3. Ellis B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. - London: Blackie Academic and Professional, 1993.
4. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. - Л.: Химия, 1985.
5. Братичак М.М., Баїта Б.Б., Астахова О.Т., Дончак В.А. // Доп. НАН України. -2012. -№ 11. -С. 139–143.
6. Братичак М.М., Баїта Б.Б., Дончак В.А., Астахова О.Т. // Укр. хїм. журн. -2012. -78, № 7. -С. 67–72.
7. Лебедев Е.В., Шандрук М.И., Толстов А.Л. // Там же. -2013. -79, № 7. -С. 68–69.
8. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Там же. -2005. -71, № 5. -С. 50–54.
9. Братичак М.М., Братичак Мих.Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол. - Львів: Вид-во Націон. ун-ту „Львівська політехніка”, 2003.

Надійшла 22.11.2013