

М.М.Братичак, О.П.Івашків, О.Т.Астахова, Ю.Гапонюк

ОЛГОМЕРИ З ГІДРОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20

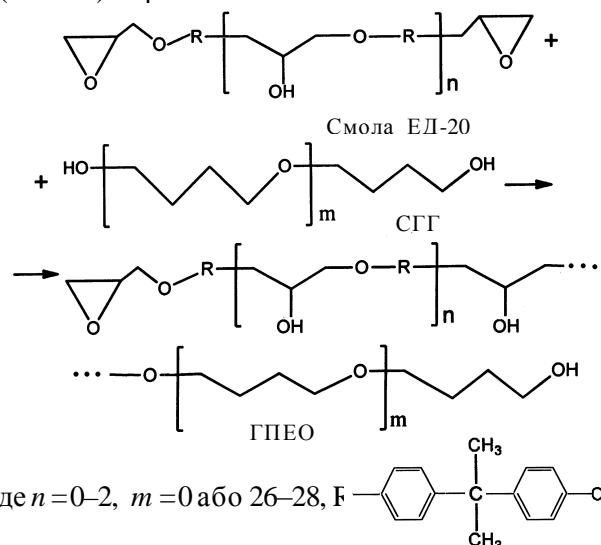
Розроблено методику синтезу та отримано на основі епоксидної смоли ЕД-20 та 1,4-бутандіолу або Poly THF-2000 олігомери, які містять у своїй структурі епоксидну та первинну і вторинні гідроксильні групи. Досліджено вплив природи та кількості каталізатора, температури та часу на швидкість протікання реакції між епоксидною смолою та діолом. Розраховано ефективні константи швидкості реакції між епоксидною смолою та діолом і визначено енергію активації таких реакцій. Структуру синтезованих олігомерів підтверджено хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами. Вивчено можливість використання синтезованих олігомерів як активних додатків при формуванні тривимірних структур на основі епоксидної смоли ЕД-20 та 4,4'-дифенілметандіізоціанату.

ВСТУП. Раніше [1–6] було показано, що модифіковані гідропероксидами [1], ненасиченими одноосновними кислотами [2, 3] й двоосновними кислотами [4] та флуорвмісними сполуками [5, 6] епоксидні смоли дозволяють як розширити області застосування цих сполук, так і покращувати експлуатаційні властивості виробів на їх основі. Синтезовані внаслідок хімічної модифікації епоксидних смол олігомери містять у своїй структурі різні за природою функціональні групи, зокрема, пероксидні, карбоксильні, гідроксильні й епоксидні, ненасичені подвійні зв'язки, а також атоми флуору, і слугують активними додатками полімерних сумішей [7–9]. Водночас варто зауважити, що введення таких олігомерів у полімерні суміші приводить до того, що останні не є інертними додатками, а в процесі формування виробу вступають у хімічну взаємодію з компонентами суміші [7–9].

З іншого боку, слід відмітити, що при суміщенні епоксидних смол з ізоціанатами утворення зшитих продуктів може відбуватися тільки за достатньо високих температур, позаяк епоксидна група смоли реагує з ізоціанатами за температури 473 К і вище [10]. Пониження температури формування виробу за участю епоксидної смоли та ізоціанату можна досягнути внаслідок введення у структуру епоксидної смоли функціональної групи, здатної реагувати з ізоціанатною за більш низьких температур. Такою може бути первинна гідроксильна група, яка вже за кімнатної температури без використання каталізатора реагує з ізоціанатною групою [10].

Нами вивчена можливість одержання на ос-

нові промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 олігомерів, які б у своїй структурі містили одночасно не тільки вторинні гідроксильні групи, але й первинну гідроксильну та епоксидну групу (ГПЕО) за рівнянням:



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідна діанова епоксидна смола ЕД-20 характеризувалася молекулярною масою (M_n) 390 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 20.0%. Як сполуки з гідроксильними групами (СГГ) використовували 1,4-бутандіол (БД) (виробник Merck KGaA, Німеччина) з M_n 90.12 г/моль та олігоетер Poly THF-2000 (виробник BASF Canada Inc, Канада) з M_n 1950 г/моль, гідроксильним числом 54.7 мг КОН/г та кислотним числом не більше 0.05 мг КОН/г. Як каталізатор реакції вивчали: гідроксид калію (КОН), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ),

тетраметиламонійодит (ТМАЙ), тетрабутиламонійбромід (ТБАБ), цетилтриметиламонійбромід (ЦТМАБ) та каталітичну систему, що складалася із четвертинної солі амонію та гідроксиду калію.

Взаємодію смоли ЕД-20 із СГГ вивчали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт. Контроль за протіканням реакції між ЕД-20 і СГГ проводили, визначаючи концентрацію епоксидних груп у реакційному середовищі за методикою [11].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для встановлення умов синтезу ГПЕО вивчали вплив природи та кількості каталізатора й температури на швидкість протікання реакцій між смолою ЕД-20 та БД або олігоестером Poly THF-2000.

Наведені на рис. 1–3 дані свідчать, що реакція між смолою ЕД-20 і СГГ описується рівнянням реакції 2-го порядку. Реакція між смолою ЕД-20 та БД за температури 353 К у присут-

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції смоли ЕД-20 із СГГ (ЕД-20 : СГГ = 1:1 (моль))

Каталізатор, його кількість, % мол.	T, К	СГГ	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
БТЕАХ, 30	353	БД	Реакція не протікає
КОН, 30	343	БД	13.4 ± 0.13
КОН, 20	343	БД	5.3 ± 0.09
КОН, 10	343	БД	3.2 ± 0.06
КОН, 5	343	БД	1.4 ± 0.08
БТЕАХ, 5 + КОН (1:2)	343	БД	12.0 ± 0.13
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	11.0 ± 0.10
БТЕАХ, 5 + КОН (1:0.5)	343	БД	8.0 ± 0.22
ТБАБ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	5.0 ± 0.03
ТМАЙ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	2.5 ± 0.08
ЦТМАБ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	2.9 ± 0.05
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	333	БД	4.0 ± 0.08
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	353	БД	30.0 ± 1.29
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	333	Poly THF-2000	2.52 ± 0.13
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	Poly THF-2000	4.42 ± 0.11
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	353	Poly THF-2000	5.73 ± 0.28

П р и м і т к и. Кількість каталізатора на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. БТЕАХ, ТБАБ, ТМАЙ та ЦТМАБ використовували у вигляді 60%-го водного розчину, КОН — 40%-го розчину.

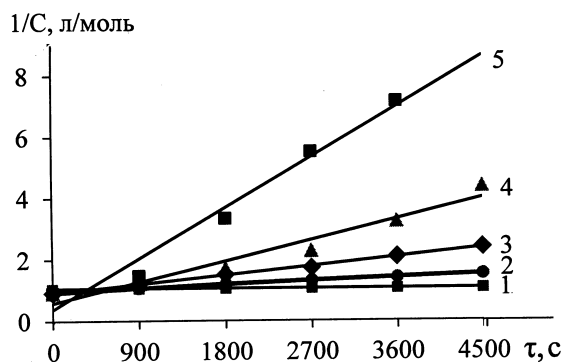
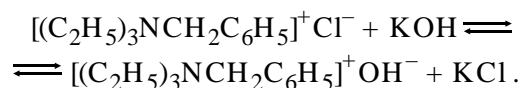


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К у середовищі ізопропілового спирту. Каталізатор БТЕАХ (30 % мол.) (1) та КОН у кількості: 5 (2), 10 (3), 20 (4), і 30 (5) % мол. у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. ЕД-20 : БД = 1:1 (моль).

ності навіть 30 % мол. БТЕАХ не протікає (рис. 1, табл. 1). У випадку використання як каталізатора КОН реакція між ЕД-20 і БД відбувається, і її швидкість залежить від кількості каталізатора. Поряд з цим, аналізуючи результати, представлені на рис. 2 і табл. 1, знаходимо, що для протікання реакції між смолою ЕД-20 і БД можна успішно застосовувати каталітичну систему, що складалася із четвертинної солі амонію і гідроксиду калію у стехіометричному співвідношенні. Причому вміст КОН у такій суміші значно менший у порівнянні із чистим КОН, а швидкість реакції практично у 4–8 разів більше. З досліджень природи четвертинної солі у каталітичній суміші (рис. 2, табл. 1) впливає, що найефективнішою є суміш, у склад якої входить БТЕАХ, а найменш ефективною — що складається із ЦТМАБ. З табл. 1 також видно, що швидкість реакції між смолою ЕД-20 з олігоестером Poly THF-2000 у порівнянні з БД є значно меншою.

Отримані результати дають підстави вважати, що фактично каталізатором реакції смоли ЕД-20 з СГГ є гідроксид, утворений внаслідок такої реакції:



Цей органічний гідроксид, у порівнянні з неорганічним гідроксидом (КОН), є значно ефективнішим каталізатором реакції епоксидної смоли з гідроксилвмісною сполукою.

Результати із вивчення впливу температури на протікання реакції між смолою ЕД-20 і СГГ, подані на рис. 3 і в табл. 1, були використані для розрахунку ефективних енергій активації. Знайдено, що ефективна енергія активації смоли ЕД-20 з БД становить 87 ± 2 , а у випадку Poly THF-2000 — 40 ± 3 кДж/моль.

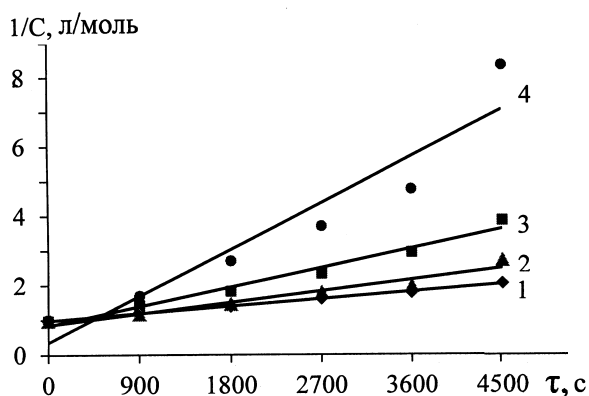


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К у середовищі ізопропілового спирту та каталітичної суміші: ТМАЙ+КОН (1), ЦТМАБ+КОН (2), ТБАБ+КОН (3) і БТЕАХ+КОН (4) у співвідношенні 1:1 (моль) та кількості четвертинної амонієвої солі 5 % мол. на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. ЕД-20 : БД = 1:1 (моль).

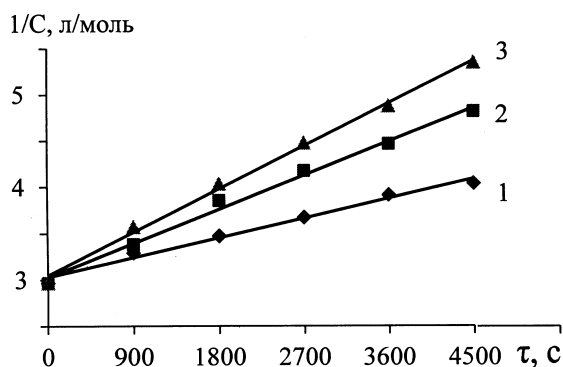


Рис. 3. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції смоли ЕД-20 з Poly THF-2000 за температури: 333 (1), 343 (2) і 353 К (3) у середовищі ізопропілового спирту при використанні каталізатора БТЕАХ і КОН у кількостях по 5 % мол. у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. ЕД-20 : Poly THF-2000 = 1:1 (моль).

Дослідження із встановлення впливу тривалості реакції на зміну концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі дали можливість встановити, що при 333 К зменшення концентрації епоксидних груп наполовину досягається за 45 хв, при 343 К — за 25, 353 К — за 15 хв.

Синтез олігомерів з гідроксильними групами на основі епоксидної смоли ЕД-20 і СГГ проводили у тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, зворотнім холодильником та крапельною лійкою. У випадку як СГГ 1,4-бутандіолу у реактор завантажували 100 г смоли ЕД-20, розчиненої у 250 мл ізопропілового спирту, 5.45 г БТЕАХ у вигляді 60 %-го водного розчину та 1.3 г — 40 %-го розчину КОН. Суміш при перемішуванні нагрівали до 333 К і до неї із крапельної лійки впродовж 30 хв додавали розчин, що складався із 22.0 г БД і 150 мл ізопропілового спирту. Реакційну суміш за вказаної вище температури витримували 10 хв, охолоджували до кімнатної температури і нейтралізували. Додавали хлороформ, промивали до нейтральної реакції і висушували під вакуумом до постійної маси. Отримали 120 г аморфного продукту (ГПЕО-I) з M_n 460 г/моль (кріоскопія, діоксан), епоксидним числом (е.ч.) 8.6 %, та розчинного в органічних розчинниках.

Олігомер з гідроксильними групами на основі ЕД-20 і Poly THF-2000 (ГПЕО-II) синтезували, виходячи із 20.0 г смоли ЕД-20, 93.0 г Poly THF-2000, 1.1 г БТЕАХ і 0.7 г КОН. Отримано 110.8 г ГПЕО-II з M_n 2280 г/моль (кріоскопія, діоксан) і е.ч. 1.9 %.

Структура ГПЕО підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. В ІЧ-спектрі ГПЕО-I (рис. 4) присутність епоксидних груп доведена валентними коливаннями при 915, гідроксильних груп — при 3392, етерного зв'язку, який утворився внаслідок приєднання молекул БД до смоли ЕД-20, — при 1040 cm^{-1} . Про наявність в молекулі ГПЕО-I вільних первинних гідроксильних груп свідчать смуги поглинання при 1080 cm^{-1} .

Присутність у молекулі ГПЕО вільних первинної і вторинних гідроксильних груп дає можливість формувати полімерні плівки на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та діізоціанату. Утворення полімерних плівок за участю ГПЕО та вищеназаних компонентів вивчали на прикладі ГПЕО-I. Як діізоціанат використовували 4,4'-дифенілметандіізоціанат. Затвердником

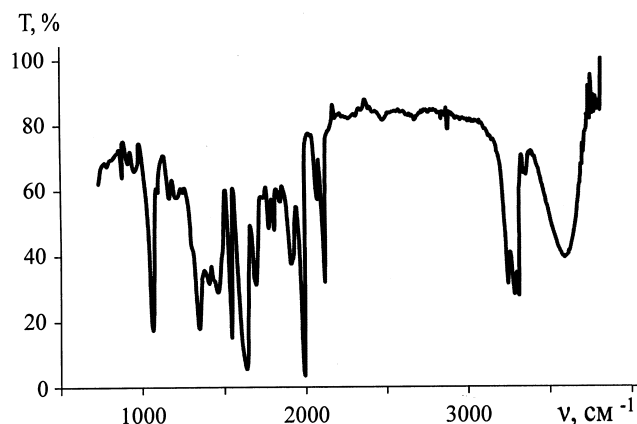


Рис. 4. ІЧ-спектр ГПЕО-І.

був поліетиленполіамін або діангідрид піромелітової кислоти.

Склад епоксидно-олігомерних сумішей поданий в табл. 2. Для порівняння вивчали суміші, які не містили затвердника, але мали різну кількість ГПЕО-І (суміші III і IV). Суміші готували, перемішуючи компоненти і додаючи хлороформ. Утворену масу наливом наносили на стандартні скляні пластинки, витримували добу за кімнатної температури і нагрівали при 383, 403, 423, 443 або 463 К упродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хв. Формування плівок контролювали, визначаючи гель-фракцію методом екстракції в апараті Сокслета (хлороформ, 10 год) та твердість на маятниковому приладі М-3 за кімнатної температури. Отримані результати наведені в табл. 3.

Із таблиці знаходимо, що формування тривимірних структур на основі смоли ЕД-20 та діізоціанату за участю ГПЕО можливе тільки у випадку використання затвердника, який здатний зшивати молекули смоли ЕД-20. У випадку відсутності затвердника молекули смоли ЕД-20 за умов експерименту не взаємодіють з діізоціанатом (суміші III і IV). За цих умов можлива взаємодія молекул ГПЕО, що містять у своїй структурі первинну гідроксильну групу, з молекулами діізоціанату, але при цьому утворюються структури лінійного, а не зшитого характеру. Про роль ГПЕО у процесі формування таких структур свідчать результати, отримані для сумішей I і II. У склад суміші I входить ГПЕО. У випадку суміші II ГПЕО відсутній. Як видно з табл. 3, при формуванні плівок на основі суміші I утворюються плівки з високим вмістом гель-фракції та з дос-

Таблиця 2

Склад епоксидно-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту, м.ч.				
	I	II	III	IV	V
ЕД-20	100	100	100	100	100
ГПЕО-І	20	—	30	20	20
ДІЦ	10	20	20	20	20
ПЕПА	15	15	—	—	—
ПМДА	—	—	—	—	20

Примітки. Смола ЕД-20 — промисловий продукт з епоксидним числом 20%; ДІЦ — 4,4'-дифенілметандіізоціанат (SUPRA-SEC® 1306, фірми HUNTSMAN, Голландія); ПЕПА — поліетиленполіамін; ПМДА — діангідрид піромелітової кислоти.

Таблиця 3

Залежність вмісту гель-фракції (Г, %) та твердості плівок (Т, відн.од.) у зразках від складу суміші, температури та часу структурирування

Суміш	Т, К	Показник	Значення показника за час структурирування, хв				
			5	30	45	60	75
I	383	Г	73.1	85.1	85.5	87.2	88.6
		Т	0.53	0.70	0.72	0.74	0.76
	403	Г	79.8	85.4	87.5	89.0	91.3
		Т	0.54	0.73	0.76	0.77	0.79
	423	Г	82.4	88.7	92.5	97.5	99.4
		Т	0.63	0.77	0.82	0.85	0.87
II	423	Г	29.8	40.6	47.4	55.0	57.9
		Т			Липкі		
III	423	Г	7.2	9.5	10.5	11.8	13.3
		Т			Липкі		
IV	443	Г	—	—	—	—	7.0
		Т			Липкі		
	463	Г	—	—	—	—	10.0
		Т			Липкі		
V	403	Г	63.1	63.2	64.1	68.1	68.7
		Т	0.27	0.30	0.35	0.36	0.36
	423	Г	63.5	64.2	65.7	69.6	73.9
		Т	0.29	0.38	0.46	0.60	0.65

татньо високою твердістю, чого не спостерігається у випадку суміші II. Це вказує на участь молекул ГПЕО у формуванні тривимірних структур.

Вище показано, що молекула ГПЕО містить у своїй структурі вільну епоксидну групу та гідроксильні (первинну і вторинні) групи. Епоксидна група за участю затвердника входить у зшити структуру смоли ЕД-20, а вільна гідроксильна група дає можливість молекулам діізоціанату прищеплюватись до тривимірної структури на основі смоли ЕД-20.

Аналізуючи роль природи затвердника на формування зшитих структур, знаходимо (табл. 3), що у випадку застосування поліетилполіаміну плівки характеризуються більш високим вмістом гель-фракції та вищою твердістю плівок у порівнянні з діангідром піромелітової кислоти. Такі результати можна пояснити, виходячи із міркування, що поліетиленполіамін, по-перше, є низькотемпературним затвердником, а, по-друге, він також за участю аміних груп може вступати у реакції з діізоціанатом.

ВИСНОВКИ. З використанням промислової епоксидної смоли ЕД-20 та діолів (1,4-бутандіолу і олігоетеру Poly THF-2000) синтезовані нові олігомерні продукти, молекули яких містять епоксидну групу та первинну і вторинні гідроксильні групи. Синтезовані олігомери можуть слугувати активними компонентами при структуруванні епокси-олігомерних сумішей, що складаються із промислової епоксидної смоли ЕД-20 та діізоціанату. В процесі структурування вищезазваних сумішей синтезовані олігомери виконують роль зв'язуючого між молекулами епоксидної смоли і молекулами діізоціанату.

РЕЗЮМЕ. По реакции взаимодействия 1,4-бутандиола или Poly THF-2000 с диановой епоксидной смолой ЭД-20 синтезированы олигомеры, в состав которых входят одновременно епоксидная, первичная гидроксильная и вторичные гидроксильные группы (ГПЭО). Исследовано влияние природы и количества катализатора и температуры на скорость протекания реакций между смолой ЭД-20 и 1,4-бутандиолом или Poly THF-2000. С использованием каталитической системы, состоящей из бензилтриэтиламмоний

хлористого и КОН, синтезированы и охарактеризованы ГПЭО, которые предложено использовать в качестве активных добавок при формировании трехмерных структур на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

SUMMARY. The oligomers containing epoxy, primary hydroxy and secondary hydroxy groups (SHG) at the same time have been synthesized via interaction of 1,4-butandiol or Poly THF-2000 with ED-20 dianic epoxy resin. The effect of catalyst nature and quantity, as well as temperature on the rate of the reaction between ED-20 resin and 1,4-butandiol or Poly THF-2000 oligoether has been examined. SHG has been synthesized and characterized using the catalytic system consisting of chlorine benzyltriethylammonium and KOH. It is proposed to use the synthesized compound as an active additive while forming three-dimensional structures based on ED-20 epoxy resin and 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Червінський Т.І., Газін М.Б. та інші. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 5. -С. 50—54.
2. Jatsyshyn O., Astakhova O., Shyshchak O. et al. // Chem. and Chem. Techn. -2013. -7, № 1. -P. 73—77.
3. Братичак М.М., Яцишин О.І. // Доп. НАН України. -2012. -№ 10. -С. 119—124.
4. Bashta V., Bruzdziak P., Astakhova O. et al. // Chem. and Chem. Techn. -2013. -7, № 4. -P. 413—421.
5. Братичак М.М., Шуст О.В., Червінський Т.І., Ягупольський Ю.Л. // Доп. НАН України. -2010. -№ 9. -С. 103—107.
6. Братичак М.М., Шуст О.В., Астахова О.Т., Ягупольський Ю.Л. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 8. -С. 116—120.
7. Братичак М.М., Червінський Т.І., Газін М.Б. та інші. // Там же. -2006. -72, № 7. -С. 58—63.
8. Bratychak M., Chervinsky T., Shust O., Shyshchak O. // Chem. and Chem. Techn. -2010. -4, № 2. -P. 125—130.
9. Bratychak M., Bashta V., Bruzdziak P. et al. // Ibid. -2013. -7, № 1. -P. 41—46.
10. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968.
11. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. -М.: Химия, 1971.

Національний університет “Львівська політехніка”
Гданський університет технології, Польща

Надійшла 29.09.2014