



УДК 648.632+547:722

М. М. Братичак, Г. М. Страп, О. Т. Астахова

## Новолачний фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом

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

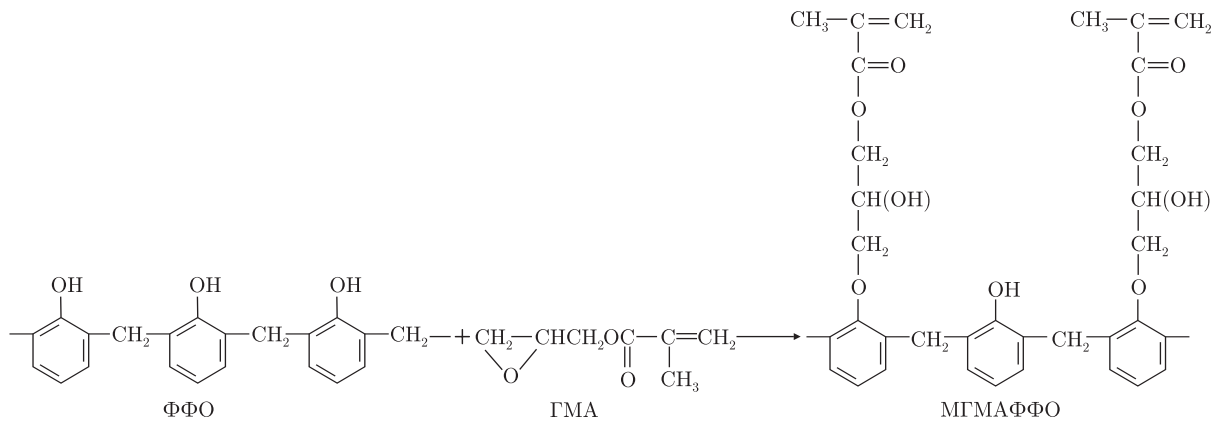
*Вивчено можливість отримання на основі новолачної фенолоформальдегідної смоли та гліцидилметакрилату олігомеру, який у бічних відгалуженнях містить реакційноздатні метакрилатні фрагменти. Встановлено вплив кількості гідроксиду калію, співвідношення вихідних сполук, температури та тривалості синтезу на швидкість проходження реакції між фенолоформальдегідною смолою та гліцидилметакрилатом. Розраховано ефективні швидкості реакції та енергію активації. Структуру синтезованого олігомеру підтверджено ІЧ спектроскопічними дослідженнями. Показано можливість використання синтезованого олігомеру як активного додатку при створенні на основі епоксидолігомерних сумішей полімерних плівок.*

Фенолоформальдегідні олігомери (ФФО) відносяться до дешевих і доступних продуктів та знаходять застосування при виробництві захисних покриттів, синтетичних клеїв, мастик, литтєвих сумішей тощо [1]. Незважаючи на високу твердість та міцність виробів на їх основі, до недоліків таких олігомерів слід віднести їх низьку адгезію та погану еластичність [2]. З метою покращення експлуатаційних характеристик виробів, до складу яких входять ФФО, такі продукти модифіковані як низько-, так і високомолекулярними сполуками [2, 3].

Найбільш відомою є хімічна модифікація ФФО епоксидними сполуками, зокрема епоксидними смолами [4, 5] та епіхлорогідринном [6] й 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропаном [7]. Модифікацію ФФО епоксидною смолою ЕД-20 проводять на стадії формування виробу. При використанні епіхлорогідрину отримують так звані полігліцидилфенолоформальдегідні олігомери, які знаходять застосування при виробництві захисних лакофарбових виробів з непоганими адгезією та діелектричними властивостями [8]. У випадку хімічного модифікування ФФО 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропаном отримують олігомери, які в бічних відгалуженнях містять реакційноздатні пероксидні групи [7]. Такі продукти в порівнянні з іншими олігомерами, синтезованими на основі ФФО, можуть суміщатися з ненасиченими полімерами, що дає змогу значно розширювати області застосування фенолоформальдегідних олігомерів.

© М. М. Братичак, Г. М. Страп, О. Т. Астахова, 2013

Нами вивчено можливість отримання нового реакційноздатного олігомеру на основі ФФО за такою схемою:



Модифікований гліцидилметакрилатом (ГМА) фенолоформальдегідний олігомер (МГМАФФО) у науковій літературі не описаний.

Вихідний ФФО синтезований методом, наведеним в публікації [9]. Для нього було знайдено молекулярну масу (ММ) 350 г/моль. ГМА використовували технічний з епоксидним числом (е. ч.) 28%. Каталізатором реакції слугував гідроксид калію (КОН) марки “ч. д. а.”.

З метою розроблення методики синтезу МГМАФФО вивчили вплив кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин та тривалості процесу на проходження реакції між ФФО й ГМА. Контроль за перебігом реакції проводили методом визначення концентрації епоксидних груп (моль/л) у реакційній суміші за такою формулою:

$$[C]_{\text{еп.гр}} = \frac{(V_{\text{хол}} - (V_{\text{роб}} - V_{\text{к}}))NK}{V_{\text{пр}}},$$

де  $V_{\text{хол}}$  — кількість 0,1 н розчину КОН, що витрачається на титрування холостої проби, мл;  $V_{\text{роб}}$  — кількість 0,1 н розчину КОН, що витрачається на титрування проби, відібраної з реакційної суміші, мл;  $V_{\text{к}}$  — кількість 0,1 н розчину КОН, що витрачається на визначення кислотності реакційного середовища, мл;  $N$  — нормальність розчину;  $K$  — поправочний коефіцієнт до титру 0,1 н розчину КОН.

Для запобігання реакції полімеризації за подвійним зв'язком у молекулі ГМА реакцію вивчали в середовищі інертного газу. Вплив кількості гідроксиду калію на швидкість реакції між ФФО й ГМА ілюструє на рис. 1. З рис. 1 і табл. 1 знаходимо, що найменша швидкість реакції спостерігається у випадку 0,2 й 0,4 моль КОН на фенольну групу ФФО. З іншого боку, враховуючи, що при кількості 0,6 й 0,8 моль КОН швидкість реакції практично однакова, для подальших досліджень вибираємо кількість КОН — 0,6 моль.

Збільшення кількості ГМА, як свідчать дані, що наведені на рис. 2 і в табл. 1, спричинює підвищення швидкості реакції. Отримані результати при вивченні впливу температури на проходження такої реакції демонструє табл. 1, з якої видно, що збільшення температури реакції на 10 К приводить до зростання ефективної швидкості реакції приблизно у 3–4 рази. Ці дані були використані для розрахунку ефективної енергії активації, яка для реакції ФФО з ГМА становить  $(40,30 \pm 1,05)$  кДж/моль.

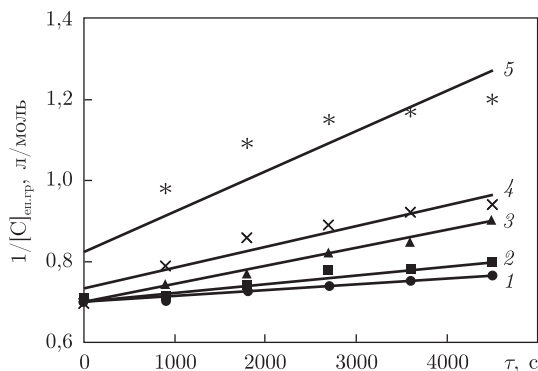


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах  $1/[C]_{\text{еп.гр}} - \tau$  для реакції ФФО з ГМА при 333 К у середовищі ізопропілового спирту при кількості КОН, моль: 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4), 1,0 (5) на фенольну групу ФФО. Кількість ГМА 1,5 моль на фенольну групу вихідного олігомеру

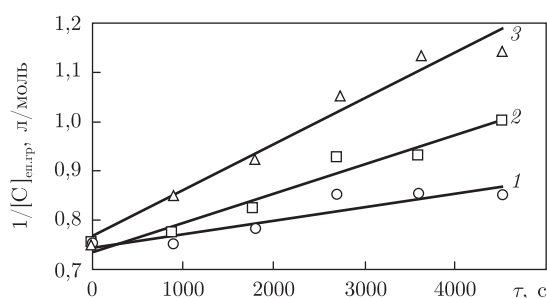


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах  $1/[C]_{\text{еп.гр}} - \tau$  для реакції ФФО з ГМА при 333 К у середовищі ізопропілового спирту при кількості КОН — 0,6 моль на фенольну групу ФФО та співвідношенні ФФО до ГМА як 1,0 : 1,0 (1); 1,0 : 1,5 (2); 1,0 : 2,0 (3) моль відповідно

Вплив тривалості процесу на проходження реакції між ФФО й ГМА ілюструє рис. 3, з даних якого знаходимо, що практично повне вичерпування епоксидних груп у реакційному середовищі досягається за 6 год.

МГМАФФО синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром у середовищі інертного газу. В колбі при 333 К розчиняли 60 г ФФО у 180 мл ізопропілового спирту. До утвореного розчину до-

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості реакції ФФО з ГМА

Кількість ГМА на одну фенольну групу ФФО, моль	Кількість КОН на одну фенольну групу, моль	Температура, К	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$ , л/(моль · с)
1,0	0,6	333	$0,30 \pm 0,065$
1,5	0,2	333	$0,10 \pm 0,070$
1,5	0,4	333	$0,20 \pm 0,070$
1,5	0,6	333	$0,40 \pm 0,070$
1,5	0,8	333	$0,50 \pm 0,073$
1,5	1,0	333	$1,00 \pm 0,082$
1,5	0,6	323	$0,10 \pm 0,066$
1,5	0,6	343	$1,20 \pm 0,060$
2,0	0,6	333	$1,43 \pm 0,061$

Примітка. Реакційне середовище — ізопропіловий спирт.

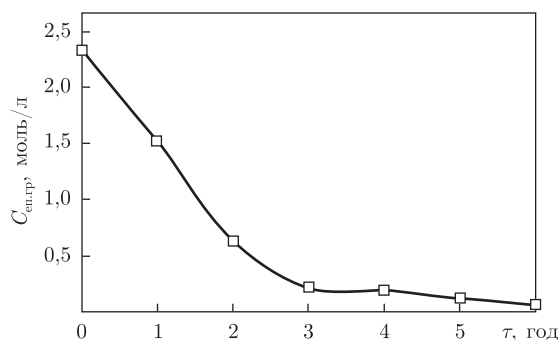


Рис. 3. Залежність зміни концентрації епоксидних груп при 333 К від тривалості реакції між ФФО й ГМА. Кількість ГМА становить 1,0 моль, КОН — 0,6 моль на одну фенольну групу ФФО. Реакційне середовище — ізопропіловий спирт

давали 18,9 г КОН, розчиненого у 60 мл ізопропанолу. Суміш при нагріванні до 333 К перемішували, додавали 81,0 г ГМА. Реакційну суміш при перемішуванні та нагріванні за вказаною температурою витримували 6 год, охолоджували і додавали 360 мл толуолу. Суміш переносили в ділительну лійку, нижній шар відкидали, а верхній промивали спочатку невеликою кількістю 10%-го розчину оцтової кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. МГМАФФО отримували після вакуумування органічного шару при 323 К та залишковому тиску 2–3 мм рт. ст. до постійної маси. Отримали 73,4 г олігомеру світло-брунатного кольору з ММ 640 г/моль та розчинного в більшості органічних розчинників.

В ІЧ-спектрі МГМАФФО відсутні смуги поглинання, що відповідають епоксидним групам і в порівнянні з вихідним ФФО спостерігається зменшення смуги поглинання та її переміщення в область  $3392\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про неповне заміщення фенольних ОН-груп на фрагменти ГМА. У спектрі модифікованого олігомеру знайдено смуги поглинання при 1296, 1630,  $1712\text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням так званої естерної смуги, подвійному зв'язку та карбонільної групи в естерах відповідно, що підтверджує приєднання молекул ГМА до ФФО.

Синтезований МГМАФФО вивчено як компонент епоксидолігомерної суміші (див. табл. 2). Для порівняння досліджували суміш, яка містила вихідний ФФО (див. компонент II, табл. 2).

Структурування епоксидолігомерних сумішей проводили ступінчасто. На початку суміш витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім нагрівали при 383, 403 або

Таблиця 2. Склад епоксидолігомерних сумішей

Компонент	Масовий вміст компонента в суміші, %	
	I	II
Смола ЕД-20	61,5	61,5
МГМАФФО	15,4	—
ФФО	—	15,4
Олігомер ПО	15,4	15,4
ТГМ-3	7,7	7,7

Примітка. Смола ЕД-20 промислова епоксидна смола з ММ 340 г/моль, е. ч. 20,1%; олігомер ПО — синтезований продукт [10] з ММ 420 г/моль, е. ч. 9,5% і з активним киснем 2,9%. Як затвердник епоксидної смоли використовували поліетиленполіамін у кількості 10% за масою на вказану суміш (компонент I, II). Для отримання суміші необхідної консистенції додатково використовували ацетон.

Таблиця 3. Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості та температури структурування і складу суміші

Показник	T, К	Номер компонента (див. табл. 2)	Значення показника за час структурування, хв					
			24 год $t_{\text{кімн}}$	15	30	45	60	75
G	383	I	74	81	83	87	87	88
		II	64	77	81	83	84	84
	403	I	74	78	83	85	86	88
		II	64	77	82	85	86	87
	423	I	74	84	88	89	91	91
		II	64	80	85	86	88	90
T	383	I	0,15	0,50	0,70	0,76	0,81	0,84
		II	0,06	0,15	0,45	0,65	0,68	0,71
	403	I	0,15	0,51	0,74	0,82	0,83	0,84
		II	0,06	0,18	0,55	0,59	0,69	0,77
	423	I	0,15	0,79	0,82	0,84	0,86	0,86
		II	0,06	0,59	0,76	0,80	0,80	0,80

Примітка. G — вміст гель-фракції, %; T — твердість плівок, в. о.

423 К впродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хв. Контроль за процесом утворення продуктів проводили в результаті визначення вмісту гель-фракції та твердості плівок за приладом М-3. Отримані результати ілюструє табл. 3, де показана перевага використання синтезованого олігомеру перед вихідним при створенні плівок на основі епоксидолігомерних сумішей.

Таким чином, на основі проведених досліджень вивчено деякі кінетичні закономірності реакції взаємодії новолачного фенолоформальдегідного олігомеру з гліцидилметакрилатом та запропоновано методику синтезу олігомеру з подвійними зв'язками у бічних відгалуженнях. Структура синтезованого олігомеру підтверджена ІЧ спектроскопічними дослідженнями та показана можливість використання такої сполуки як активного додатку до епоксидолігомерних сумішей.

1. Gardziella A., Pilato L. A., Knop A. Phenolic resins, chemistry, applications and standardization, safety and ecology, 2nd ed. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – 569 p.
2. Knop A., Schieb W. Chemistry and application of phenolic resins. – New York: Springer-Verlag, 1979. – 269 p.
3. Наїбова Т. М. Исследование деструкции, протекающей при нагревании модифицированных азотосодержащими соединениями фенолоформальдегидных олигомеров // Пласт. массы. – 2008. – № 11. – С. 20–23.
4. Yadav R., Srivastava D. Studies on cardand-based epoxidized novolac resin and its blends // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – 2, No 3. – P. 173–184.
5. Кочнова З. А., Тузова С. Ю., Ахметьева Е. И. и др. Некоторые закономерности структурообразования эпоксиформольных композиций // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2006. – 48, № 11. – С. 190–200.
6. Базиляк Л. І., Братичак М. М., Душачек В. Полігліцидилфенолоформальдегідні смоли з пероксидними групами і каучуковмісні композиції на їх основі // Укр. хим журн. – 2001. – 67, № 1. – С. 61–64.
7. Пучин В. А., Братичак М. Н., Дончак В. А. Модифицирование фенолоформальдегидных смол органическими перекисями // Пласт. массы. – 1978. – № 6. – С. 75–76.
8. Братичак М. М., Березовська Н. І. Синтез і властивості пероксидних олігомерів на основі полігліцидилфенолоформальдегідних смол // Укр. хим. журн. – 1994. – 60, № 1. – С. 96–101.
9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторний практикум по химии и технологии ВМС. – Ленинград: Химия, 1972. – 247 с.

10. Братичак М. М., Червінський Т. І., Гагін М. Б. та ін. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl<sub>2</sub> // Укр. хім. журн. – 2005. – 71, № 5. – С. 50–54.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 27.09.2012

М. Н. Братичак, Г. Н. Страп, Е. Т. Астахова

### Новолачный фенолоформальдегидный олигомер, модифицированный глицидилметакрилатом

*Изучена возможность получения на основе новолачной фенолоформальдегидной смолы и глицидилметакрилата олигомера, содержащего в боковых ответвлениях реакционноспособные метакрилатные фрагменты. Установлено влияние количества гидроксида калия, соотношения исходных веществ, температуры и продолжительности синтеза на скорость протекания реакции между фенолоформальдегидной смолой и глицидилметакрилатом. Рассчитаны эффективные скорости реакции и энергия активации. Структура синтезированного олигомера доказана ИК спектроскопическими исследованиями. Показана возможность применения синтезированного олигомера в качестве активной добавки при создании на основе эпоксиолигомерных смесей полимерных пленок.*

M. M. Bratychak, G. M. Strap, O. T. Astachova

### Novolac phenol-formaldehyde oligomer modified by glycidylmethacrylate

*The possibility of oligomer obtaining on the basis of novolac phenol-formaldehyde resin and glycidylmethacrylate has been studied. The synthesized oligomer contains reactive methacrylatic groups in side branches. The effect of potassium hydroxide amount, reagent ratio, temperature and duration of the reaction between phenol-formaldehyde resin and glycidylmethacrylate has been determined. The reaction effective rate and the activation energy are calculated. The structure of the synthesized oligomer is confirmed by IR-spectroscopy. The synthesized oligomer can be used as an active additive for polymeric films based on epoxy-oligomeric mixtures.*