

УДК 678.643

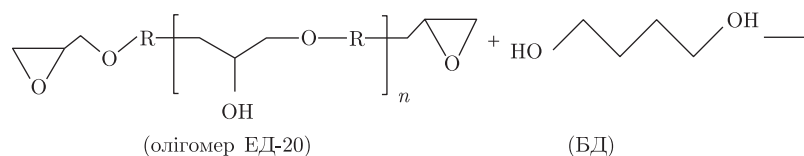
М. М. Братичак, О. П. Івашків, О. Т. Астахова

Хімічна модифікація епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом

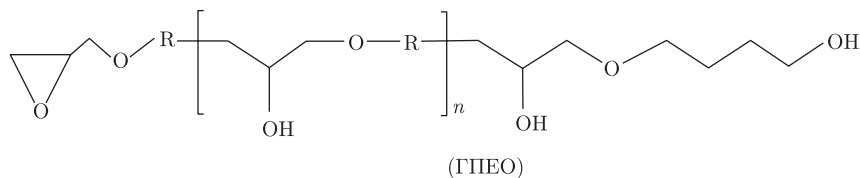
(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Вивчено хімічну модифікацію епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом з метою синтезу реакційноздатного олігомеру, який містить у своїй структурі епоксидну групу та первинну й вторинні гідроксильні групи. Встановлено вплив природи й кількості каталізатора, а також температури на швидкість проходження реакції між ЕД-20 і 1,4-бутандіолом. Розраховано ефективні константи швидкості та енергія активації вказаної реакції. Синтезовано та охарактеризовано реакційноздатний олігомер на основі промислового епоксидного олігомеру ЕД-20 і 1,4-бутандіолу та показана можливість його використання як домішки до епоксиднолігомерних сумішей за участю 4,4'-дифенілметандіізоціанату.

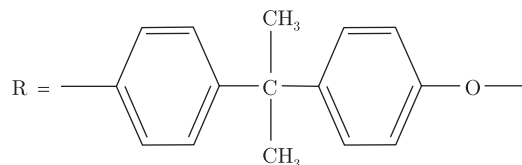
Для створення виробів на основі полімерів (олігомерів) із покращеними властивостями необхідні нові сполуки, які б хімічно зв'язувалися зі всіма компонентами полімерної суміші [1, 2]. Такі сполуки повинні містити у своїй структурі різні за природою функційні групи, що здатні в процесах формування полімерного виробу взаємодіяти між собою, утворюючи єдину полімерну сітку [3]. Для цього на основі діанової епоксидної смоли синтезовано олігомери, які містять у своїй структурі пероксидні, карбоксильні та інші функційні групи [4–7]. Вибір епоксидної смоли (олігомеру) як вихідної сполуки для синтезу сполук, що містять різні за природою функційні групи, зумовлений високою реакційною здатністю епоксидної групи у вихідному олігомері. Нами вивчена можливість отримання на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 сполуки, яка б одночасно містила у своїй структурі не тільки вторинні гідроксильні групи, а й первинну гідроксильну та епоксидну групи (ГПЕО) за рівнянням:



© М. М. Братичак, О. П. Івашків, О. Т. Астахова, 2014



де $n = 0-2$;



Вихідний олігомер ЕД-20 характеризувався молекулярною масою (ММ) 350 г/моль та епоксидним числом (е. ч.) 20,0%. 1,4-Бутандіол (БД) — продукт марки “ч” з ММ 90, 12 г/моль.

Для встановлення умов синтезу гідроксилпохідного епоксидного олігомеру (ГПЕО) вивчено вплив природи каталізатора та його кількості й температури на швидкість проходження реакції між олігомером ЕД-20 та БД. Як каталізатор реакції вивчали: гідроксид калію (КОН), четвертинні амонієві солі, зокрема бензилтриетиламонійхлорид (БТЕАХ), тетраметиламоніййодид (ТМАЙ), тетрабутиламонійбромід (ТБАБ) і цетилтриетиламонійбромід (ЦТЕАБ) та каталітичну суміш, що складалася із четвертинної солі та гідроксиду калію.

Взаємодію олігомеру ЕД-20 з БД вивчали в тригорлому реакторі з механічним перемішуванням. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт. Контроль за перебігом реакції проводили внаслідок визначення концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі за методикою роботи [8]. Деякі з отриманих результатів демонструють рис. 1 й 2 та табл. 1. Із наведених на рис. 1 й 2 даних можна констатувати, що реакція між олігомером ЕД-20 й БД практично підпорядковується рівнянню реакції 2-го порядку. Крім цього, з рис. 1 і табл. 1 бачимо, що реакція між олігомером ЕД-20 й БД при температурі

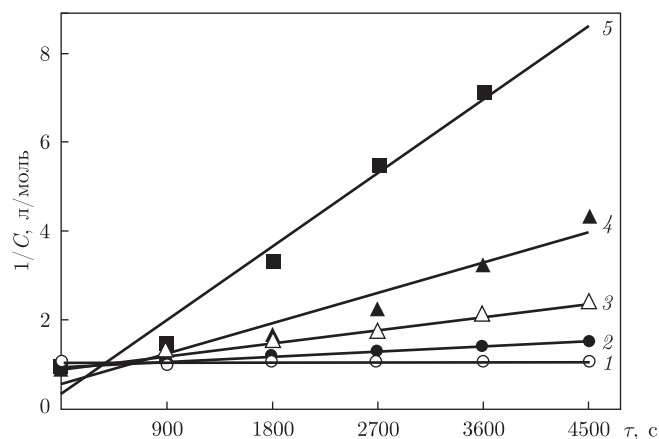


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C(\tau)$ для реакції олігомеру ЕД-20 з БД при 343 К у середовищі ізопропілового спирту. Каталізатор БТЕАХ (30% мольн.) (1) та КОН у мольній кількості, %: 5 (2), 10 (3), 20 (4), і 30 (5) у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи олігомеру ЕД-20.

Мольне співвідношення ЕД-20 : БД = 1 : 1

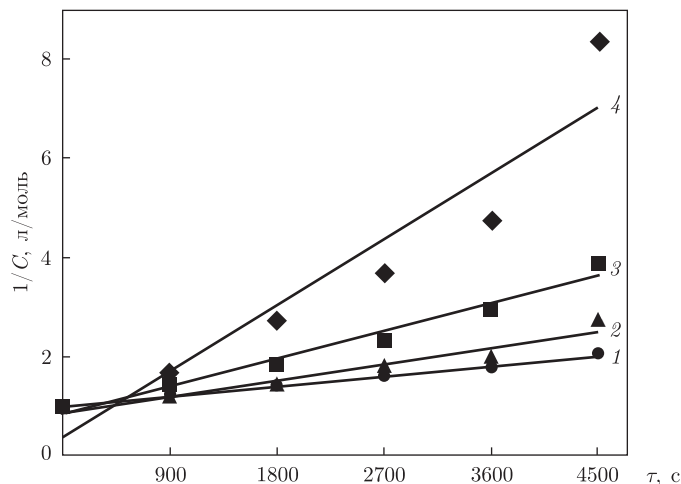


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C(\tau)$ для реакції олігомеру ЕД-20 із БД при 343 К у середовищі ізопропілового спирту та каталітичної суміші: ТМАЙ+КОН (1), ЦТМАБ+КОН (2), ТБАБ+КОН (3) і БТЕАХ+КОН (4) у мольному співвідношенні 1 : 1 та кількості четвертинної амонієвої солі 5% на 1 г-екв епоксидної групи ЕД-20.

Мольне співвідношення ЕД-20 : БД = 1 : 1

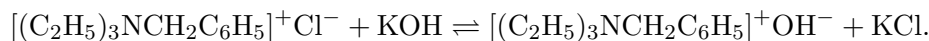
353 К у присутності навіть 30% (мольн.) БТЕАХ не відбувається. Використання як катализатор гідроксиду калію приводить до проходження такої реакції, і її швидкість залежить від кількості КОН (див. рис. 1; табл. 1). З іншого боку, аналізуючи результати, представлені на рис. 2 і в табл. 1, знаходимо, що для успішного перебігу реакції можна використовувати каталітичну систему, що складається з четвертинної солі амонію та гідроксиду калію. Причому вміст КОН у такій суміші є значно меншим, у порівнянні з чистим гідроксидом калію, а швидкість реакції — практично у 4–8 разів більшою. Порівнюючи природу четвертинної солі (див. рис. 2; табл. 1), знаходимо, що як каталітична система найефективніша та, яка містить БТЕАХ як катализатор; найменш ефективна — у випадку використання четвертинної амонієвої солі ЦТМАБ.

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості реакції взаємодії БД із олігомером ЕД-20

Катализатор та його мольна кількість, % на 1 г-екв епоксидної групи	Температура реакції, К	$K_{\text{еф.}} \cdot 10^4$, л/(моль · с)
БТЕАХ, 30	353	Реакція не відбувається
КОН, 30	343	$13,4 \pm 0,13$
КОН, 20	343	$5,3 \pm 0,09$
КОН, 10	343	$3,2 \pm 0,06$
КОН, 5	343	$1,4 \pm 0,08$
БТЕАХ, 5 + КОН (1 : 2)	343	$12,0 \pm 0,13$
БТЕАХ, 5 + КОН (1 : 1)	343	$11,0 \pm 0,10$
БТЕАХ, 5 + КОН (1,0 : 0,5)	343	$8,0 \pm 0,22$
ТБАБ, 5 + КОН (1 : 1)	343	$5,0 \pm 0,03$
ТМАЙ, 5 + КОН (1 : 1)	343	$2,5 \pm 0,08$
ЦТМАБ, 5 + КОН (1 : 1)	343	$2,9 \pm 0,05$
БТЕАХ, 5 + КОН (1 : 1)	333	$4,0 \pm 0,08$
БТЕАХ, 5 + КОН (1 : 1)	353	$30,0 \pm 1,29$

Примітка. Співвідношення олігомер ЕД-20 : БД = 1 : 1 моль. БТЕАХ, ТБАБ, ТМАЙ й ЦТМАБ використовували у вигляді 60%-го водного розчину, КОН — у вигляді 40%-го розчину.

Порівнюючи результати, що представлені в табл. 1, зокрема вплив співвідношення БТЕАХ + КОН, можна припустити, що фактично каталізатором реакції між олігомером ЕД-20 й БД є бензилтриетиламоній гідроксид (БТЕАГ), який утворюється за таким рівнянням:



Отримана органічна основа БТЕАГ, у порівнянні з неорганічною (КОН), є значно сильнішим каталізатором, і тому значно прискорює утворення ГПЕО.

Результати із вивчення впливу температури на проходження реакції між олігомером ЕД-20 й БД (див. табл. 1) були використані для розрахунку ефективної енергії активації, яка у цьому випадку становить $(86,6 \pm 2,3)$ кДж/моль. Крім того, було встановлено, що зменшення концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі наполовину при 353 К досягається за 15 хв, при 343 К — за 23 хв й 333 К — за 45 хв.

Хімічну модифікацію олігомеру ЕД-20 БД проводили у тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, зворотним холодильником та крапельною лійкою. У реактор завантажували 100 г олігомеру ЕД-20, розчиненого у 250 мл ізопропілового спирту, 5,45 г БТЕАХ, розчиненого у 4 мл H_2O , та 1,3 г КОН, розчиненого у 2 мл H_2O . Суміш при перемішуванні нагрівали до 333 К і до неї впродовж 30 хв із крапельної лійки доливали розчин, що складався із 22,0 г БД у 150 мл ізопропілового спирту. Після закінчення додавання розчину реакційну масу при вказаній вище температурі витримували ще впродовж 10 хв, охолоджували до кімнатної температури і нейтралізували 10%-м розчином оцтової кислоти. Додавали 400 мл хлороформу, переносили у ділільну лійку і промивали водою до нейтральної реакції та вакуумували при 343 К до постійної маси. Отримали 120 г аморфного продукту (ГПЕО), розчинного в органічних розчинниках.

Для ГПЕО знайдено: ММ 460 г/моль та епоксидне число 8,6%. Структура ГПЕО доведена ІЧ спектроскопічними дослідженнями. В ІЧ-спектрі присутність епоксидних груп у ГПЕО доведена валентними коливаннями при 916 см^{-1} , гідроксильних груп — при 3392 і 892 см^{-1} , етерний зв'язок, який утворюється внаслідок приєднання молекули БД до олігомеру ЕД-20 — при 1040 см^{-1} .

Наявність у молекулі ГПЕО вільних первинних та вторинних гідроксильних груп дає змогу використовувати його для формування полімерних плівок на основі промислового епоксидного олігомеру ЕД-20 та діізоціанатів. Епоксиолігомерну суміш готували із розрахунку 100 мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20, 20 мас. ч. 4,4'-дифенілметандіізоціанату і 20 мас. ч. ГПЕО. Суміш розбавляли хлороформом і додавали 15 мас. ч. ПЕПА. Плівки формували при кімнатній температурі у відсутності вологи повітря впродовж 10 діб. Отримані результати за вмістом гель-фракції та твердості плівок ілюструє табл. 2. З наведених

Таблиця 2. Вміст гель-фракції та твердості плівок на основі епоксиолігомерної суміші

Показник	Значення показника за час формування плівки, доба					
	1	2	3	5	8	10
Гель-фракція	74,9	76,7	82,0	83,6	90,0	90,2
Твердість	Липка	Липка	0,10	0,15	0,22	0,43

Примітка. Вміст гель-фракції визначали внаслідок екстрагування структурованих зразків хлороформом в апараті Сокслета впродовж 8 год; твердість плівок — на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі.

у таблиці результатів знаходимо, що, незважаючи на те, що за 1–2 доби плівки є липкими, вони характеризуються достатньо високим вмістом нерозчинних продуктів. Надалі спостерігається як підвищення вмісту нерозчинних продуктів, так і збільшення твердості плівок. Перехід “липкої” плівки до полімерної плівки, що характеризується певною твердістю, можна пояснити взаємодією вільних гідроксильних груп у частково зшитій полімерній матриці на основі смоли ЕД-20 і ГПЕО з молекулами діізоціанату.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено головні кінетичні закономірності хімічної модифікації епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом, синтезовано новий олігомер, який містить вільну первинну гідроксильну та епоксидну групи та показана можливість застосування такого продукту як зв’язуючого в епоксидіізоціанатних сумішах.

1. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія високомолекулярних сполук. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008. – 460 с.
2. Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S. et al. Peculiarities of Peroxide – Containing Reactive Copolymers Synthesis // Chem. Chem. Technol. – 2011. – 5, No 4. – P. 377–383.
3. Voronov S., Samaryk V. Heterofunctional Oligoperoxides on the Interface // Ibid. – 2007. – 1, No 1. – P. 1–13.
4. Братичак М. М., Носова Н. Г., Червінський Т. І. Модифікація поверхні скла епоксидолігомерними сумішами, які містять пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 // Доп. НАН України. – 2006. – № 9. – С. 140–145.
5. Братичак М. М., Шуст О. В., Астахова О. Т., Ягупольський Ю. Л. Хімічна модифікація епоксидних смол флуоровмісними спиртами-теломерами // Укр. хим. журн. – 2010. – 76, № 8. – С. 116–120.
6. Братичак М. М., Яцишин О. І. Пероксидна похідна монометилакрилату епоксидної смоли ЕД-24 // Доп. НАН України. – 2012. – № 10. – С. 119–124.
7. Bashta V., Bruzdziak P., Astakhova O. et al. Synthesis and Properties of Carboxy-Containing Peroxy Oligomer // Chem. and Chem. Technol. – 2013. – 7, No 4. – P. 413–421.
8. Сорочкин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – Москва: Химия, 1971. – 264 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 12.03.2014

М. Н. Братичак, О. П. Івашків, Е. Т. Астахова

Химическая модификация эпоксидного олигомера ЭД-20 1,4-бутандиолом

Изучена химическая модификация эпоксидного олигомера ЭД-20 1,4-бутандиолом для синтеза реакционноспособного олигомера, содержащего в своей структуре эпоксидную группу и первичную и вторичные гидроксильные группы. Установлено влияние природы и количества катализатора, а также температуры на скорость протекания реакции между ЭД-20 и 1,4-бутандиолом. Рассчитаны эффективные константы скорости и энергия активации указанной реакции. Синтезирован и охарактеризован реакционноспособный олигомер на основе промышленного эпоксидного олигомера ЭД-20 и 1,4-бутандиола, показана возможность его использования в качестве добавки к эпоксидолигомерным смесям с применением 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

Chemical modification of ED-20 epoxy oligomer by 1,4-butanediol

The chemical modification of ED-20 epoxy oligomer by 1,4-butanediol has been studied with the aim of synthesizing a reactive oligomer with epoxy, primary hydroxyl, and secondary hydroxy groups in its structure. The effect of the catalyst nature and amount, as well as the temperature, on the reaction rate has been determined. The effective reaction rate constants and the activation energy were calculated. The reactive oligomer based on ED-20 commercial epoxy oligomer and 1,4-butanediol has been synthesized and characterized. The possibility of its use as an additive to epoxy-oligomeric mixtures with the participation of 4,4'-diphenylmethanediisocyanate has been shown.