

пероксидів, забезпечує не тільки додаткову можливість контролю розміру та розподілу за розміром наночастинок, але і їх подальшу цільову функціоналізацію шляхом радикального прищеплення полімерних ланцюгів ініціюванням з поверхні.

**Висновки.** Отже, дослідження методу гомогенної нуклеації нанорозмірних частинок органічних пігментів з їхніх розчинів у присутності функціональних поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів показали можливість контролю їх розміру та функціональності, а також подальшої цільової модифікації за участю іммобілізованих пероксидовмісних фрагментів для отримання стабільних водних суспензій.

1. Patent 7666563 B2 (US). Toner and developer using the toner./ Ohki Masahiro, Watanabe Naohiro, Inoue Ryota, Yamada Masahide, Saitoh Akinori, Emoto Shigeru, Sugiyama Tsunemi, Wakamatsu Shinichi. – Publishing: February 23, 2010. 2. Patent 4439238 (US) Copper phthalocyanine pigments their preparation process and their use/ Pigasse Daniel. – Publishing: March 27, 1984. 3. Patent 6284031 (US). Pigment compositions containing substituted amido phthalocyanine derivatives./ Healy Thomas – Publishing: September 4, 2001. 4. Patent 7625958 (US). Water dispersion for ink-jet printing. / Tanaka Nobushige, Azuma Koji, Tsutsumi Takehiro/ – Publishing: December 1, 2009. 5. Zhang Tianyong and Zhou Chunlong. Properties of Copper Phthalocyanine Blue (C.I. PigmentBlue 15:3) Treated with Poly(ethylene glycol)s// *Dyes and Pigments*. – Vol. 35. – No. 2. –1997. – P. 123–130. 6. Cowley, A. C. D. and Gallon, M. R. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. – 71(10). – 1988. – P. 310–314. 7. Ki-Min Park, Il Yoon, ShimSung Lee, Green Choi, Jeong Sook Lee. X-ray crystal structure of C.I. Disperse Blue 79// *Dyes and Pigments*. – 54. – 2002. – P. 155–161. 8. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. *Технология органических красителей и промежуточных продуктов*. – Л.: Химия – 1980. – 472 с.

УДК 678.686; 539.538

Т.І. Червінський, О.І. Яцишин, М.М. Братичак  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## СИНТЕЗ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОЛІГОМЕРІВ З ПЕРОКСИДНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЦІАНУРОВОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ

© Червінський Т.І., Яцишин О.І., Братичак М.М., 2010

Вивчено за температур 313, 323 і 333 К реакцію між ціануровою епоксидною смолою і гідропероксидом трет-бутилу у присутності каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 та хлориду цинку. Структуру синтезованої пероксидної похідної епоксидної смоли підтверджено як хімічними, так і ІЧ-спектроскопічними методами аналізів. Показано можливість використання синтезованого продукту у процесах структурування полімерних сумішей на основі діанової епоксидної смоли.

The reaction between cyanuric epoxy resin and tert-butyl hydroperoxide in the presence of catalytic system consisting of 18-Crown-6 and zinc chloride has been examined at 313, 323 and 333 K. The structure of synthesized peroxy derivatives of epoxy resin was confirmed by chemical analyses as well as IR-spectroscopy. The synthesized product may be used in structurization processes of polymeric mixtures based on ED-20 dianic epoxy resin.

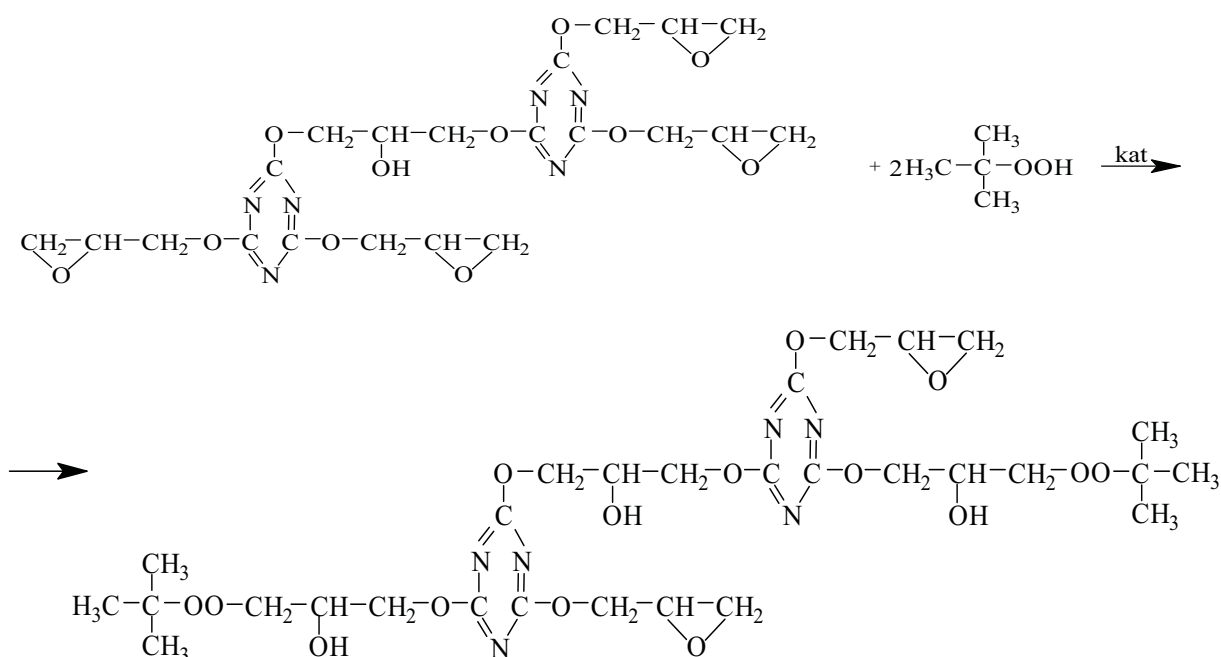
**Постановка проблеми.** Розширення сфери застосування полімерних матеріалів у різних галузях народного господарства, а також підвищення вимог, які ставляться до експлуатаційних характеристик виробів на їх основі, вимагає створення нових полімерів, а також покращання

властивостей вже існуючих. Тому важливим є одержання полімерів, які б за певних умов давали можливість створювати різні продукти із задовільними експлуатаційними властивостями. Це можна досягнути у разі поєднання властивостей різних за природою полімерів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо [1–4], що епоксидні смоли, які містять у своїй структурі функціональні групи, які самостійно застосовуються, так і є активними додатками до полімерних композиційних матеріалів. Для надання смолам певних експлуатаційних властивостей здійснюють їх хімічну модифікацію як низькомолекулярними, так і високомолекулярними сполуками. На особливу увагу заслуговують епоксидні смоли, у яких епоксидні групи частково замінені на пероксидні фрагменти, які, своєю чергою, можуть слугувати джерелом вільних радикалів для процесів радикальної полімеризації й поліконденсації [5, 6]. Такі пероксидні похідні епоксидних смол є цінними у зв'язку з тим, що у процесах формування композиційних систем вони зв'язуються у тривимірну сітку як за радикальним, так і за поліконденсаційним механізми. Водночас пероксидні похідні ціанурової епоксидної смоли (ПОЦЕС) у літературі не описані. Присутність у молекулах епоксидної смоли триазинових циклів дає змогу по-новому підходити до проблеми створення виробів на основі епоксидних полімерних матеріалів. Однак одержання пероксидних олігомерів (ПО), молекули яких одночасно містять у своїй структурі атоми нітрогену та лабільні -О-О-зв'язки, є утрудненим, оскільки такі сполуки у процесі реакції та під час зберігання розкладаються за пероксидними групами [7].

**Мета роботи** – розробити метод одержання на основі ціанурової епоксидної смоли (ЦЕС) олігомерів, які б у своїх молекулах містили одночасно пероксидні та епоксидні функціональні групи. Підтвердити структуру одержаного пероксидного олігомеру ціанурової епоксидної смоли хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами аналізів. Вивчити можливість використання синтезованого ПОЦЕС як структуруючого компонента епокси-полімерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли.

**Експериментальна частина.** Одержання олігомерів з пероксидними групами на основі ціанурової епоксидної смоли можна подати за рівнянням:



**Вихідні речовини.** Як ціанурову епоксидну смолу використовували продукт, синтезований на основі ціанурової кислоти та епіхлоргідрину за методикою, описаною у [8]. Для синтезованої ЦЕС було знайдено молекулярну масу ( $M_n$ ) 540 г/моль та вміст епоксидних груп (е.ч.) 14,0 %. Гідропероксидом, який використовували для одержання ПОЦЕС, слугував гідропероксид трет-бутилу (ГПТБ) із вмістом основного продукту 89,0 %. Як каталізатор використовували каталітичну суміш, що складається з 18-краун-6 та хлориду цинку у мольному співвідношенні 1:3 відповідно.

**Методика проведення кінетичних досліджень.** Кінетичні дослідження процесу одержання ПОЦЕС здійснювали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотним холодильником. У реактор завантажували розчин ЦЕС в ацетоні і ГПТБ. Реакційну суміш термостатували до заданої температури (313, 323 або 333 К) та за неперервного перемішування додавали 18-краун-6 у вигляді 25 %-го водного розчину й 20 %-й водний розчин хлориду цинку. Після закінчення процесу вміст реактора переносили у ділильну лійку, відділяли каталітичну систему, а верхній органічний шар після додавання толуену промивали невеликою кількістю води та висушували під вакуумом до постійної маси. В одержаному ПОЦЕС визначали вміст епоксидних груп [9], активного кисню [10] та молекулярну масу кріоскопічним методом в 1,4-діоксані.

**Методика синтезу ПОЦЕС.** ПОЦЕС синтезували у тригорлому реакторі, обладнаному зворотним холодильником, механічним перемішуванням і термометром. У реактор завантажували ЦЕС, розчинену у 100 мл ацетону. У розчин під час перемішування термостатували до 323 К та після досягнення заданої температури за неперервного перемішування додавали 98,8 г ГПТБ; 5,7 г 18-краун-6 у вигляді 25 %-го водного розчину та 20 %-й водний розчин хлориду цинку у кількості 8,9 г. Тривалість синтезу становила 9 год. Після закінчення процесу вміст реактора переносили у ділильну лійку, відділяли каталізатор, а органічний шар висушували за залишкового тиску до постійної маси. В одержаному ПОЦЕС визначали вміст епоксидних груп, активного кисню та молекулярну масу. Синтезований продукт розчинний в ацетоні, 1,4-діоксані, інших органічних розчинниках та стабільний під час зберігання за нормальних умов без відчутної зміни вмісту активного кисню.

**Дослідження структуруючої активності ПОЦЕС.** Структуруючу активність вивчали за вмістом гель-фракції та твердістю полімерних плівок. Для цього композиції готували перемішуванням компонентів до однорідних в'язких розчинів, які наносили на скляні пластини стандартного розміру. Процес структурування вивчали ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім під час нагрівання (383, 403 і 423 К) впродовж 60 хв. Після закінчення процесу структурування визначали їх твердість на маятниковому приладі М-3. Подрібнені зразки екстрагували в апараті Сокслета ацетоном впродовж 10 год та визначали у них вміст гель-фракції.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Результати з вивчення впливу температури та тривалості процесу на характеристику синтезованих ПОЦЕС подано у табл. 1.

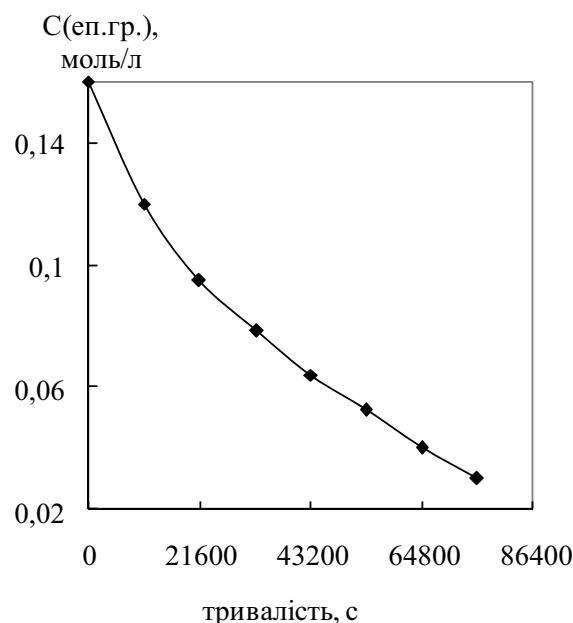
Із табл. 1 зрозуміло, що зі збільшенням тривалості процесу зменшується вміст епоксидних груп у синтезованих ПОЦЕС. Причому найбільше зменшення епоксидних груп спостерігається за температури 333 К, тоді як за температури 313 К відбувається найменше зменшення вмісту епоксидних груп. Однак за температури 333К перебігають побічні реакції (розклад ПОЦЕС за лабільними –О-О-групами), про що свідчить потемніння реакційної маси. Це дало змогу вибрати температуру процесу -323 К.

Молекулярна маса синтезованих олігомерів фактично не залежить від температури реакції, але залежить від тривалості процесу (табл. 1).

**Вплив температури й тривалості процесу хімічної модифікації ЦЕС ГПТБ  
на характеристику синтезованих ПОЦЕС**

Позначення ПОЦЕС	Температура процесу, К	Тривалість процесу, хв.	Характеристика ПОЦЕС		
			є.ч., %	[O] <sub>акт.</sub> %	M <sub>n</sub> , г/моль
ПОЦЕС-1	313	30	12,7	2,3	540
ПОЦЕС-2		60	11,8	3,0	565
ПОЦЕС-3		90	11,4	3,5	581
ПОЦЕС-4		180	11,4	3,7	637
ПОЦЕС-5		240	11,2	3,9	665
ПОЦЕС-6	323	30	12,5	3,2	557
ПОЦЕС-7		60	11,6	3,9	581
ПОЦЕС-8		90	11,4	4,3	593
ПОЦЕС-9		180	11,3	4,5	649
ПОЦЕС-10		240	11,1	4,6	682
ПОЦЕС-11	333	30	12,4	3,8	570
ПОЦЕС-12		60	11,4	4,4	594
ПОЦЕС-13		90	11,3	4,9	602
ПОЦЕС-14		180	11,2	5,1	658
ПОЦЕС-15		240	10,9	5,2	699

З попередніх робіт [6] відомо, що для успішного використання пероксидних похідних епоксидних смол у композиційних системах необхідно, щоб у модифікованому продукті тільки половина епоксидних груп була замінена на пероксидні. Для цього необхідно було встановити тривалість процесу взаємодії ЦЕС з ГПТБ, за якого половина епоксидних груп ЦЕС була замінена на пероксидні фрагменти. Дослідження здійснювали за методикою роботи [5], а отримані результати зображено на рис. 1.



*Рис. 1. Залежність концентрації епоксидних груп від тривалості процесу хімічної модифікації ЦЕС ГПТБ за температури 323 К у середовищі ацетону. Кількість ГПТБ становила 3 моль на 1 моль ЦЕС. Каталітична система O-18+ ZnCl<sub>2</sub> у співвідношенні 1:3 моль відповідно*

З рис. 1 зрозуміло, що заміна половини епоксидних груп у ЦЕС на пероксидні фрагменти може бути досягнута за 9 год. Отримані результати кінетичних досліджень лягли в основу розроблення методики синтезу ПОЦЕС, яка описана вище. Згідно з нею одержано 133 г ПОЦЕС з вмістом активного кисню 5,3 %, епоксидним числом -6,9 % та молекулярною масою 1210 г/моль.

Для підтвердження структури синтезованого ПОЦЕС поряд з хімічними методами аналізу були записані спектри Перкін-Елмера із смугами поглинання в області 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Аналізуючи рис. 2 та 3 бачимо, що записані ІЧ-спектри не є ідентичними. У вихідній смолі ЦЕС знайдено смуги поглинання при 956–929 см<sup>-1</sup>, що належать до валентних коливань епоксидного кільця [6]. Присутність у молекулах смоли епоксидної групи підтверджується також смугами в області поглинання при 3048–2920 см<sup>-1</sup>, які можна віднести до валентних коливань (ν<sub>ас</sub>CH<sub>2</sub>)~CH<sub>2</sub> групи в епоксидному кільці, а також при 1224 см<sup>-1</sup>, що характеризують симетричні валентні коливання (ν<sub>с</sub>) епоксидної групи ІЧ-спектри вихідної ЦЕС (рис. 2) та синтезованого ПОЦЕС (рис. 3) за допомогою дисперсійного упи. Тριαзинове кільце молекули ЦЕС доведено смугою поглинання в області 1692 см<sup>-1</sup>. Присутність гідроксильних груп у вихідній смолі підтверджено смугами поглинання в області 3368 см<sup>-1</sup>, які характеризують валентні коливання гідроксильної групи.

В ІЧ-спектрі ПОЦЕС, порівняно з ЦЕС, з'являються смуги поглинання при 880–856 см<sup>-1</sup> (ν<sub>о-о</sub>), які характерні для коливань пероксидної групи.

Про хімічну модифікацію ЦЕС ГПТБ свідчить зменшення інтенсивності смуг поглинання в області 952–920 см<sup>-1</sup>, що характеризує валентні коливання епоксидного кільця. Водночас в олігомері ПОЦЕС порівняно зі спектром смоли ЦЕС спостерігається збільшення інтенсивності смуг коливань, які характеризують гідроксильну групу (смуги поглинання 3440–3390 см<sup>-1</sup>). Це ще раз підтверджує приєднання ГПТБ до епоксидного кільця з утворенням гідропероксидної групи.

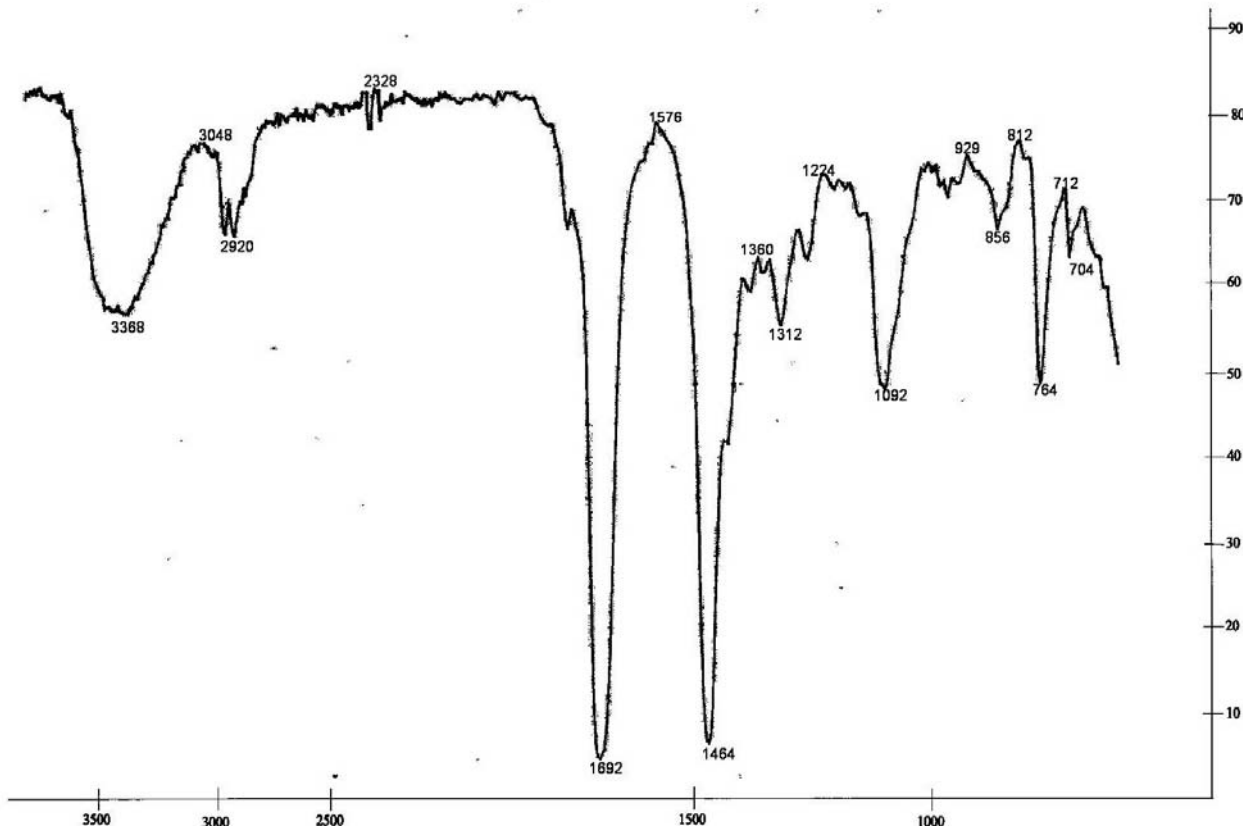


Рис. 2. ІЧ-спектр ЦЕС

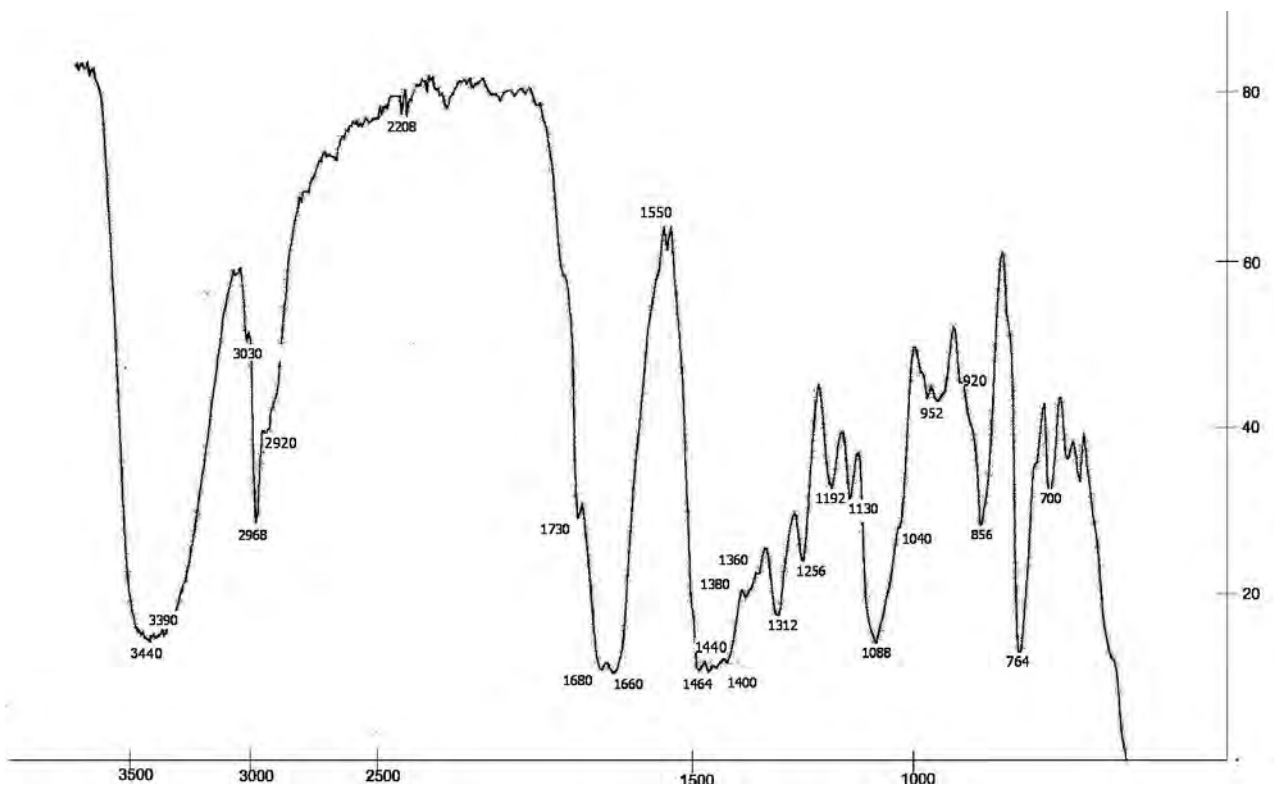


Рис. 3. ІЧ-спектр ПОЦЕС

Незважаючи на невисоку інтенсивність смуг поглинання при 880–856  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризують валентні коливання лабільних -О-О- зв'язків, присутність у молекулах синтезованих продуктів пероксидних груп доведена дуплетом деформаційних коливань в області поглинання при 1380–1360  $\text{cm}^{-1}$ , яка ідентифікує  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -, або  $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - групи.

Отже, аналіз записаних ІЧ-спектрів дав змогу підтвердити структуру синтезованих продуктів та довести присутність у їх молекулах як епоксидних, так і пероксидних функціональних груп.

Можливість використання синтезованого ПОЦЕС у процесах структурування епоксиднолігостерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 була вивчена на прикладі композиції, поданої у табл. 2.

Таблиця 2

### Склад епоксиднолігостерної суміші

Сполука	Вміст сполуки, масові частки
Смола ЕД-20	70
ПОЦЕС	25
НПСЕ	5
ТГМ-3	10
ПЕПА	14

Примітки: 1. Смола ЕД-20 – промисловий продукт з  $M_n$  350 г/моль, та е.ч. 20 %.

2. НПСЕ – нафтополімерна смола з епоксидними групами, синтезована за методикою [11] з  $M_n$  5050 г/моль та е.ч. 0,5 %.

3. ТГМ-3 – лігостеракрилат – промисловий продукт з  $M_n$  280 г/моль.

4. ПЕПА – поліетиленполіамін.

Для порівняння досліджували суміш, яка у своєму складі не містила ПОЦЕС. Процес структурування здійснювали за вищеописаною методикою, а отримані результати досліджень подано у табл. 3.

Таблиця 3

### Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від температури й тривалості структурування суміші (за табл. 2)

Т, К	Показник	Значення показника за тривалості структурування, хв.				
		24 год за кімнатної температури	15	30	45	60
383	G	69,8	71,0	72,2	72,9	73,2
	T	0,14	0,36	0,46	0,49	0,52
403	G	70,0	73,9	76,4	77,8	80,1
	T	0,14	0,39	0,56	0,62	0,71
423	G	70,2	79,4	81,3	83,1	85,8
	T	0,14	0,46	0,68	0,75	0,78

Примітки: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за маятниковим приладом М-3, відн. од.

Результати, подані у табл. 3, підтверджують структуруючі властивості ПОЦЕС. Водночас суміші, структуровані без ПОЦЕС, характеризувались низьким значенням вмісту гель-фракцій, яке не перевищує 60 % ,та твердістю, не вищою за 0,32 відносних одиниць.

**Висновки.** На основі ціанурової епоксидної смоли та гідропероксиду трет-бутилу одержано пероксидний олігомер, у молекулах якого одночасно присутні епоксидні та пероксидні функціо-

нальні групи. Синтезований олігомер може бути рекомендований як структуруючий агент епоксидно-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли.

1. Братичак М.М., Носова Н.Г., Червінський Т.І. Модифікація поверхні скла епоксидно-лігомерними сумішами, які містять пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 // Доповіді НАН України. – 2006. – №9. – С. 140–145.
2. Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. Формування зшитих структур на основі епоксиднолімерних композицій // Укр. хім. журнал. – 2005 – Т.71, №6. –С. 124–127.
3. Bratychak Michael and Brostow Witold. Synthesis and Properties of Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A: Effects of the Presence of Inorganic Bases // Polymer Engineering and Science. – 1999. – Vol. 39, №8. – P. 1541–1549.
4. Братичак М.М., Базиляк Л.І. Пероксидні похідні аліциклічної епоксидної смоли УП-632 // Доповіді НАН України. – 2001. – №11. – С. 116–120.
5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. Модифікація епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності 18-краун-6 // Доповіді НАН України. – 2004. – №6. –С. 145–148.
6. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Гевусь О.І., Кінаш Н.І. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl<sub>2</sub> // Укр. хім. журнал. – 2005. – Т.71, №5. –С. 50–54.
7. Рахимов И.И. Химия и технология органических перекисных соединений. – Л.: Химия, 1979. – 392 .
8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
9. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с.
10. Антоновский Л.В., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. –М.: Химия, 1978. – 309 с.
11. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих. Мих., Гринишин О.Б. Ініційована епоксидними пероксидами кополімеризація фракції С<sub>9</sub> піролізу вуглеводнів // Укр. хім. журн. – 2003. –Т.6, №1. – С. 60–61.