

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

ЗУБИК ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА



УДК 66.091:678.632

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІЙНИХ ПОХІДНИХ ФЕНОЛО-
ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ**

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів-2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України
Братичак Михайло Миколайович,
Національний університет "Львівська політехніка",
завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, доцент
Савченко Ірина Олександрівна
Національний університет імені Т. Шевченка,
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук,
м. Київ

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Аксіментьєва Олена Ігорівна
Львівський національний університет імені І.Франка,
головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії, м. Львів

Захист відбудеться 2015 року о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, пл. Св. Юра 3/4, корпус 8, аудиторія 240).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, Львів-13, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий _____ січня 2015 р.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.01 д. х. н., доцент



Будішевська О.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність досліджень. Полімерні матеріали широко використовують для виробництва захисних покриттів, клеїв, компаундів, різноманітних деталей тощо, виготовлених на основі полімерних матеріалів. Водночас зі збільшенням виробництва полімерів існує проблема покращення експлуатаційних характеристик матеріалів на їхній основі. Одним зі способів покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі полімерів є комбінування в одній структурі різних за природою полімерних (олігомерних) сполук. Натомість таке поєднання потребує, окрім сумісності сполук між собою, здатності утворювати структуру стійку до агресивних середовищ.

Зусилля багатьох сучасних вчених спрямовані на створення різноманітних полімерів (олігомерів), які в своїй структурі містять різні за природою функційні групи. Це дає змогу в процесі формування виробу утворювати структури просторово-зшитого характеру, внаслідок взаємодії між компонентами суміші.

Феноло-формальдегідні смоли (олігомери) відносяться до найвживаніших олігомерів, виробі на основі яких характеризуються дешевизною та задовільними експлуатаційними характеристиками. Водночас, незважаючи на їхню доступність та дешевизну, такі олігомери мають низку недоліків, зокрема, недостатню сумісність з іншими матеріалами, крихкість, низькі механічні властивості, тощо.

Для усунення перелічених недоліків феноло-формальдегідні олігомери модифікують різноманітними низько- та високомолекулярними сполуками. На наш погляд, ці дослідження є недостатніми і потребують подальшого вивчення. Наразі, відомі модифіковані феноло-формальдегідні смоли не є сумісні з ненасиченими високомолекулярними сполуками, що обмежує їхнє застосування в сумішах, формування тривимірних структур яких відбувається за радикальним механізмом. Саме тому, створення на основі відомих феноло-формальдегідних олігомерів сполук, які містили би в своїй структурі функційні групи, здатні при формуванні виробу реагувати як за конденсаційним, так і радикальним механізмами, є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень тем кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету “Львівська політехніка”, зокрема, “Розроблення методів одержання нових функційних олігомерів на основі поліконденсаційних смол та пошук шляхів їх використання” (№ державної реєстрації 0113U001375) та “Створення композиційних полімерних матеріалів на основі нафтової сировини” (№ державної реєстрації 0107U008819). Автор дисертаційної роботи є одним з виконавців цих тем.

Мета та завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є синтез функційних похідних на основі феноло-формальдегідних олігомерів, вивчення їхніх властивостей та встановлення шляхів застосування отриманих продуктів.

Для досягнення мети необхідно:

- вивчити головні кінетичні закономірності синтезу на основі феноло-формальдегідних сполук олігомерів з функційними групами, здатними до полімеризації та слугувати джерелом вільних радикалів;

- синтезувати феноло-формальдегідні олігомери, які одночасно будуть містити у своїй структурі гідроксильні та фуранові (або метакрилові, або пероксидні) групи, а також феноло-формальдегідні олігомери з епоксидними та метакриловими групами;
- підтвердити структуру синтезованих олігомерів хімічними та спектроскопічними методами аналізу;
- вивчити термічну та хімічну стійкість синтезованих олігомерів;
- вивчити синтезовані олігомери в процесі структурування епокси-олігомерних сумішей та встановити хімізм процесу формування просторово-зшитих структур на основі перелічених олігомерів;
- встановити можливість застосування синтезованих олігомерів при одержанні захисних покриттів та бітум-полімерних сумішей.

Об'єкт досліджень: синтез та властивості функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів.

Предмет досліджень: функційні олігомери, які містять у своїй структурі гідроксильні та пероксидні або метакрилові групи, або фуранові кільця, а також епоксидні та метакрилові групи.

Методи дослідження. Кінетичні дослідження синтезу, визначення молекулярної маси криоскопічним методом, ІЧ та ЯМР спектроскопічні методи підтвердження будови синтезованих сполук та ІЧ спектроскопічні методи встановлення хімізму утворення просторово-зшитих структур епокси-олігомерних сумішей, дериватографічні дослідження термічної стабільності синтезованих олігомерів та епокси-олігомерних сумішей на їхній основі, визначення твердості епокси-олігомерних плівок на маятниковому приладі М-3 та вмісту гель-фракції, а також їхньої хімічної стійкості, міцності на згин та удар, в'язкісноеластичних властивостей, визначення температури розм'якшення, дуктильності, penetрації та показника зчеплення зі склом для бітум-полімерних сумішей.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше на основі новолачної феноло-формальдегідної смоли синтезовані олігомери, які містять у бічних відгалуженнях фрагмент фурфурилгліцидного етеру або метакрилову, або пероксидну та гідроксильну групи;
- з використанням полігліцидилфенолоформальдегідного олігомеру отримані сполуки, які містять у своїй структурі метакрилові фрагменти;
- запропонований механізм реакції взаємодії фенолу з пероксидною похідною епоксидної смоли ЕД-24 в присутності каталітичної суміші, що складається з бензилтриетиламонію хлориду та гідроксиду калію;
- ІЧ спектроскопічними дослідженнями доведений хімізм процесу формування тривимірних структур епокси-олігомерних сумішей у присутності феноло-формальдегідного олігомеру, що містить метакрилові фрагменти або пероксидні групи.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблені методи синтезу на основі новолачного феноло-формальдегідного та полігліцидилфенолоформальдегідного олігомерів функційних похідних, які у бічних відгалуженнях містять фуранові, метакрилові, пероксидні, або епоксидні та гідроксильні й фенольні групи. На основі епокси-олігомерних сумішей з

застосуванням синтезованих олігомерів отримані захисні покриття з покращеними фізико-механічними властивостями та стійкістю до агресивних середовищ. За участю феноло-формальдегідних олігомерів, що містять у своїй структурі метакриловий фрагмент або пероксидну групу, на основі нафтових бітумів створені бітум-полімерні суміші з покращеною адгезією до неметалічних поверхонь.

Особистий внесок співшукача полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, аналізі та обробленні отриманих результатів. Обґрунтування мети та завдань досліджень, обговорення експериментального матеріалу та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з проф. Братичаком М. М. ІЧ-спектроскопічні дослідження структурування епоксидно-олігомерних сумішей за участю синтезованих олігомерів проведені спільно з канд. наук. Пьотром Брудзяком на кафедрі аналітичної хімії (Гданська політехніка, Польща). Дериватографічні дослідження синтезованих та вихідних олігомерів проведені на кафедрі матеріалознавства та інженерії і фізики під керівництвом проф. Вітольда Бростова (університет Північного Техасу, США). Частина досліджень, пов'язаних з застосуванням функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів при створенні бітум-полімерних сумішей, проведені на кафедрі пластмас під керівництвом проф. Йозефа Гапонюка (Гданська політехніка, Польща). ЯМР-спектроскопічні дослідження виконані під керівництвом канд. наук. Марти Плонської в університеті Бялистоку (Польща)

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2012), VI і VII науково-технічних конференціях "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (Львів 2012, 2014), VII і VIII Відкритій українській конференціях молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2012 і 2013), VII і VIII Polish-Ukrainian Conference Polymers of Special Applications (Radom, Poland, 2012 і Буковель, 2014), Міжнародній конференції, присвяченій 100-річчю від дня народження проф. Д. Толопка (Львів, 2012), конференції «Розвиток наукових досліджень» (Полтава, 2012), 21 World Forum on Advanced Materials POLYCHAR 21 (Korea, 2013), VIII науковій конференції „Львівські хімічні читання” (Львів, 2013), 3^d International Caucasian Symposium of Polymers and Advanced Materials (ICSP&AM) (Tbilisi, Georgia, 2013), 11 Students' Science Conference (Bendlevo, Poland, 2013), 10 International Conference Advances in Plastics Technology (APT'13) (Sosnovec, Poland, 2013) та інших наукових конференціях.

Публікації. Основний зміст роботи поданий у 6 статтях у фахових журналах з них 3 у науковометричному виданні України та 14 тезах доповідей на наукових та науково-технічних конференціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (138 найменувань на 16 сторінках). Матеріали роботи викладені на 141 сторінці, містять 41 рисунок і 26 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** охарактеризований сучасний стан проблеми сумісності полімерних (олігомерних) сполук між собою, обґрунтовані актуальність та вибір теми

дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання досліджень, висвітлені наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, викладені основні положення, які вносяться на захист дисертації, та дані щодо апробації і публікацій результатів досліджень.

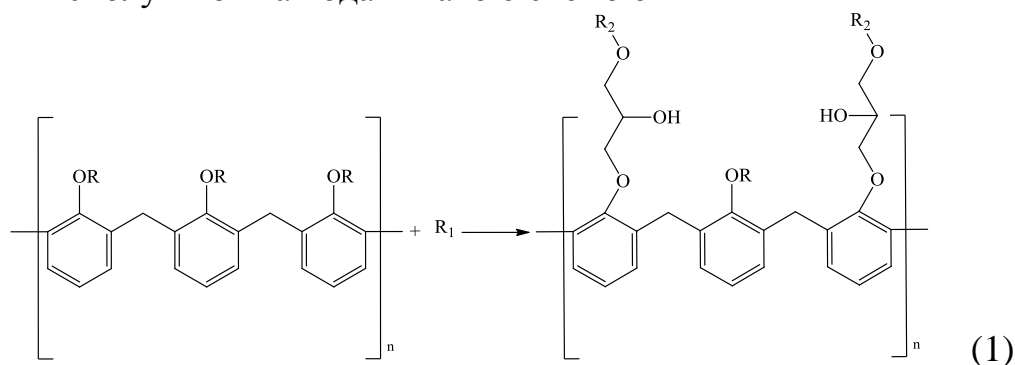
У першому розділі проведений огляд джерел літератури щодо модифікування феноло-формальдегідних смол низько- та високомолекулярними сполуками як на стадії синтезу, так і готової смоли, а також у процесі формування виробу. На основі джерел літератури обґрунтовані мета та завдання дослідження.

У другому розділі наведені характеристики вихідних речовин, методики аналізів та експериментів. Окремими підрозділами наведені методики синтезу функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів, дослідження структурування епокси-олігомерних сумішей та приготування бітум-полімерних сумішей у їхній присутності. Як вихідні речовини для синтезу функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів використовували: феноло-формальдегідний олігомер (ФФО) новолачного типу з молекулярною масою (M_n) 350 г/моль; полігліцидилфенолоформальдегідний олігомер (ПГФФО) з M_n 460 г/моль і епоксидним числом (е. ч.) 17 %; фурфурилгліцидний етер (ФГЕ) з M_n 154 г/моль, епоксидним числом 27,9 %, йодним числом 331 г $J_2/100$ г та показником заломлення (n_D^{20}) 1,4810; гліцидилметакрилат (ГМА) з е.ч. 28 %; пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-24 (ПО) з M_n 420 г/моль, е. ч. 9,0 % та вмістом активного кисню ($[O]_{\text{акт}}$) 2,9 % та метакрилову кислоту (МАК) марки “х. ч.” Як каталізатори вивчали N,N-диметиламінопіридин, 1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан та гідроксиди калію (KOH) і натрію (NaOH), а також бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ) марки “ч. д. а.”

Для приготування епокси-олігомерних сумішей використовували епоксидну діанову смолу марки ЕД-20 з M_n 390 г/моль та е.ч. 20,0 %; олігоестеракрилат (ТГМ-3) з M_n 286 г/моль та поліетиленполіамін (ПЕПА) технічний без додаткового очищення. Дослідження з вивчення бітум-полімерних сумішей проводили використовуючи бітум нафтовий дорожній з penetрацією $44 \times 0,1$ мм, дуктильністю 89 см, температурою розм'якшення за методом “кільця і кульки” 319 К та адгезією 40,5 %.

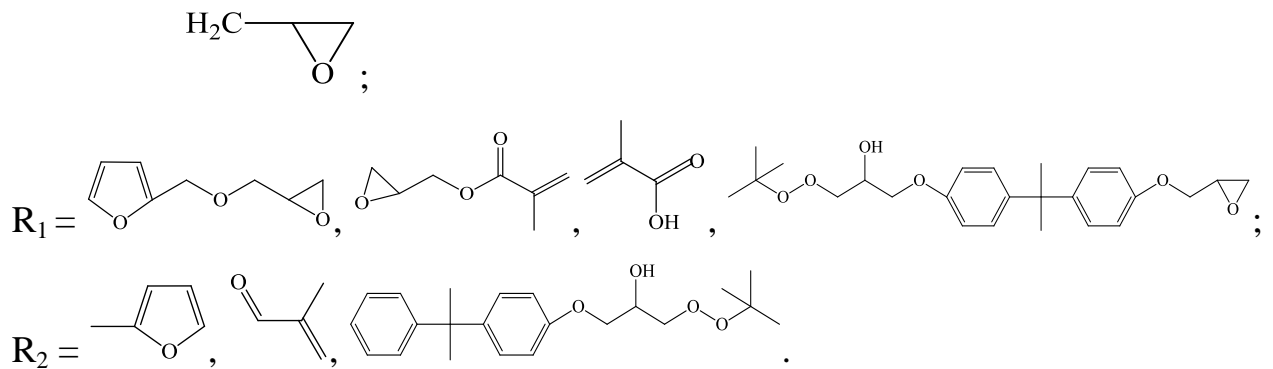
У третьому розділі наведені результати досліджень з одержання функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів.

Загалом синтез функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів на основі перелічених сполук можна подати такою схемою



де $n = 1-2$;

$\text{R} = \text{H}$,



Для розроблення методики синтезу феноло-формальдегідного олігомеру з фурановими групами (олігомер I) вивчали вплив природи та кількості каталізатора, температури та тривалості процесу на перебіг реакції між ФФО і ФГЕ. Як каталізатори використовували N,N-диметиламінопіридин, 1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан та гідроксиди калію (KOH) і натрію (NaOH). Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт.

При вивченні всіх перелічених каталізаторів, окрім KOH, спостерігається потемніння реакційної суміші з одночасним виділенням із реакційного середовища продуктів реакції. Розраховані ефективні константи швидкості реакції ФФО з ФГЕ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості реакції ФФО з ФГЕ в присутності KOH

Кількість KOH на одну фенольну групу ФФО, моль	Температура реакції, К	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)	Коефіцієнт детермінації, (R^2), відн. од.
1,0	333	$1,00 \pm 0,07$	0,96
0,8	333	$0,61 \pm 0,08$	0,96
0,6	333	$0,40 \pm 0,07$	0,96
0,4	333	$0,20 \pm 0,06$	0,93
0,2	333	$0,13 \pm 0,05$	0,94
0,6	343	$0,82 \pm 0,06$	0,99
0,6	323	$0,20 \pm 0,05$	0,93

Примітка: кількість ФГЕ становить 1,5 моль на одну фенольну групу ФФО, реакційне середовище – ізопропіловий спирт.

Застосування температури 353 К і вище спричиняє полімеризацію молекул ФГЕ в присутності KOH з випаданням продукту полімеризації у вигляді осаду. Оброблення експериментальних результатів (табл. 1) дало змогу визначити ефективну енергію активації цієї реакції, що становить $47,9 \pm 0,8$ кДж/моль.

Перебігу реакції з достатньою ефективною константою можна досягти у випадку використання гідроксиду калію у кількості 0,6 моль та фурфурилгліцидного етеру (1,5 моль на одну фенольну групу ФФО) за температури 343 К (табл. 1). За цих умов проводили синтез упродовж 5 годин у середовищі ізопропілового спирту. Отриманий в'язкий продукт темно-брунатного кольору, розчинний у більшості органічних розчинників, з M_n 460 г/моль, його вихід становив 88,3 %.

Для синтезу ФФО з метакрилатними фрагментами розглянуті два підходи. У першому, як вихідну смолу використовували ФФО новолачного типу, а модифікатором слугував гліцидилметакрилат. Для створення методики синтезу олігомеру II необхідно було встановити тип каталізатора та його кількість, співвідношення вихідних речовин, температуру та тривалість реакції між ФФО та ГМА. Гліцидилметакрилат містить реакційні ненасичені подвійні зв'язки, здатні в процесі реакції до гомополімеризації, тому реакцію між ФФО та ГМА проводили в інертному середовищі.

Як і в попередньому випадку, для дослідження використовували вище описані каталізатори. Зі всіх наведених каталізаторів найкращі результати досягнули при використанні КОН. Збільшення кількості КОН до 0,8 моля і вище призводить до часткової гомополімеризації ГМА.

При вивченні впливу співвідношення ФФО : ГМА, встановлено, що із збільшенням кількості ГМА у реакційному середовищі спостерігається підвищення швидкості реакції (табл. 2), але утруднюється процес очищення готового продукту від непрореагованого ГМА. Тому для дослідження використовували невеликий надлишок ГМА, а саме: 1,5 моль ГМА на одну фенольну групу ФФО.

Таблиця 2

Ефективні константи швидкості реакції ФФО з ГМА

Кількість ГМА на одну фенольну групу ФФО, моль	Кількість КОН на одну фенольну групу, моль	Температура, К	$K_{\text{ef}} 10^4$, л/(моль·с)	Коефіцієнт детермінації, (R^2), відн. од.
1,0	0,6	333	0,30±0,07	0,85
1,5	0,2	333	0,10±0,07	0,96
1,5	0,4	333	0,20±0,07	0,93
1,5	0,6	333	0,40±0,07	0,99
1,5	0,8	333	0,50±0,07	0,92
1,5	1,0	333	1,00±0,08	0,80
1,5	0,6	323	0,10±0,06	0,98
1,5	0,6	343	1,00±0,06	0,95
1,5	0,6	353	0,60±0,06	0,99
2,0	0,6	333	0,8±0,06	0,96

Примітка: реакційне середовище – ізопропіловий спирт, інертне середовище.

Отримані ефективні константи швидкості реакції за різних температур були використані для розрахунку енергії активації реакції ФФО з ГМА, яка складає $93,8 \pm 1,0$ кДж/моль.

На підставі результатів експериментальних досліджень запропоновані умови синтезу олігомеру II: температура реакції – 333 К, тривалість реакції – 6 годин, кількість ГМА – 1,0 моль, каталізатор КОН – 0,6 моля на одну фенольну групу ФФО, реакційне середовище – ізопропіловий спирт, інертний газ.

Синтезований олігомер II характеризується молекулярною масою 640 г/моль, присутність метакрилових груп доведена бромід-броматним методом, бромне число становить 22,9 г Br₂/100 г продукту, а вихід – 52,0 %. Отриманий продукт є в'язким, брунатного кольору і розчинний у більшості органічних розчинників.

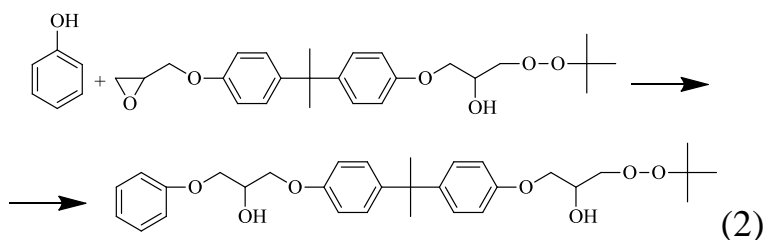
У другому підході для синтезу олігомеру з метакриловими фрагментами (олігомер III), як вихідні речовини використовували ПГФФО і метакрилову кислоту. Як катализатор реакції відповідно до аналізу літератури використовували БТЕАХ. Реакцію проводили у присутності інертного газу. Як реакційне середовище вибрали толуол – розчинник, який за умов реакції добре розчиняє як вихідні речовини, так і цільовий продукт.

Отримані при вивченні впливу температури на швидкість перебігу реакції між ПГФФО та МАК ефективні константи швидкості становлять $(4,0 \pm 0,07) \times 10^4$; $(3,0 \pm 0,07) \times 10^4$; $(2,0 \pm 0,07) \times 10^4$ л/(моль \times с) за температур 343, 353, 358 К, а коефіцієнти детермінації становлять 0,86; 0,86; 0,87, відповідно. На підставі отриманих результатів розрахована ефективна енергія активації реакції, яка становить $45,1 \pm 1,0$ кДж/моль.

При вивченні впливу тривалості реакції на перебіг власне реакції вже за 5-6 годин спостерігається повне вичерпання карбоксильних груп у реакційному середовищі. На підставі даних літератури та отриманих результатів, запропонована методика синтезу олігомеру III з наступними умовами: температура реакції – 353 К, тривалість реакції – 6 годин, кількість МАК – 1,0 моль, катализатора БТЕАХ – 0,2 моля на 1 г-екв. епоксидної групи ПГФФО, реакційне середовище – толуол, інертний газ.

Синтезований олігомер – це в'язкий продукт брунатного кольору, розчинний у більшості органічних розчинників, з M_n 590 г/моль, бромне число становить 28,1 г $Br_2/100$ г продукту, а вихід – 98,5 %.

Синтез гребенеподібних олігомерів проводили на основі ФФО та пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 (схема 1). Оскільки реакційна суміш є складною, кінетику взаємодії фенольної групи з епоксидною групою ПО вивчали на прикладі реакції між чистим фенолом і ПО за схемою



Встановлено, що найефективнішим катализатором реакції є КОН. Найбільша швидкість реакції фенолу з ПО спостерігається у випадку 0,8 моль КОН на одну фенольну групу фенолу. Натомість, 0,6 моль такого катализатора дає змогу реалізувати реакцію з достатньо ефективною константою швидкості $K_{ef} = (4,0 \pm 0,2) \times 10^4$ л/моль \times с (табл. 3).

Таблиця 3

Ефективні константи швидкості реакції фенолу з ПО

Кількість КОН на одну фенольну групу, моль	Температура реакції, К	$K_{ef} \cdot 10^4$, л/(моль \cdot с)	Коефіцієнт детермінації, (R^2), відн. од.
0,2	333	$2,0 \pm 0,04$	0,83
0,4	333	$3,0 \pm 0,08$	0,98
0,6	333	$4,0 \pm 0,09$	0,97

0,8	333	8,0 ± 0,06	0,97
0,6	313	0,4 ± 0,02	0,71
0,6	323	2,0 ± 0,05	0,93

З табл. 3 знаходимо, що, зниження температури реакцій спричиняє зменшення ефективної константи швидкості реакції між фенолом і ПО. Водночас, з літератури відомо, що за температури 323 К і вище в присутності луку має місце частковий розклад пероксидних груп. Тому температура понад 323 К є небажаною, оскільки може призводити до гетеролітичного розкладу –O–O– зв'язків як у вихідному ПО, так і в синтезованому продукті.

Ефективна енергія активації такої реакції становить $99,5 \pm 1,0$ кДж/моль.

Отримані закономірності реакції фенолу з ПО були перенесені на реакцію ФФО з ПО. Оскільки в процесі реакції між ФФО та ПО неможливо чітко встановити концентрацію епоксидних груп, то синтези проводили за різної: кількості КОН, температури, тривалості та співвідношення вихідних реагентів. Після закінчення синтезу та вилучення цільового продукту, визначали наявність функцій цих груп в його структурі табл. 4.

З табл. 4 знаходимо, що досягти практично повного приєднання молекул ПО до молекул ФФО з достатньо високим виходом продукту можна за тривалості реакції 6 годин, температури 323 К, кількості КОН 0,4 моля та ПО 0,5 моля на одну фенольну групу ФФО. Ці умови і були використані для синтезу олігомеру IV на основі ФФО та ПО. Як реакційне середовище використовували ізопропіловий спирт.

Таблиця 4

Умови синтезу та характеристика гребенеподібних олігомерів

Кількість КОН, моль на 1 фенольну групу ФФО	Темпера- тура реакції, К	Тривалість реакції, год.	Співвідно- шення ФФО : ПО, моль	Характеристика олігомерів		
				Е. ч., %	[O _{акт}], %	Вихід %
0,6	323	0,5	1,0 : 0,5	2,2	1,8	90
0,6	323	1,0	1,0 : 0,5	1,4	1,6	90
0,6	323	2,0	1,0 : 0,5	1,2	2,0	64
0,6	333	2,0	1,0 : 1,0	відсутнє	1,8	50
0,4	323	0,5	1,0 : 0,5	3,4	1,2	98
0,4	323	3,0	1,0 : 0,5	2,3	1,1	98
0,4	323	5,0	1,0 : 0,5	0,2	1,6	87
0,4	323	6,0	1,0 : 0,5	відсутнє	1,2	85
0,2	323	5,0	1,0 : 0,5	1,4	1,3	100

Синтезований олігомер – це в'язкий продукт брунатного кольору, розчинний в більшості органічних розчинників з Mn 750 г/моль і виходом 86,4 %.

Важливо було з'ясувати механізм реакції між фенольною групою ФФО та епоксидною групою модифікатора. Як модель вивчали реакцію “фенол – пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-24”. Як каталізатори реакції вивчали КОН та бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ), а також каталітичну суміш, що містить у своєму складі БТЕАХ та КОН, реакційне середовище – толуол або ізопропіловий спирт, тобто розчинники, які добре розчиняють як вихідні, так і продукти реакції.

Розведення каталізатора спричиняє зменшення швидкості реакції, причому у випадку 25 % водного розчину КОН ефективна константа швидкості цієї реакції практично співпадає з константою швидкості, отриманою у випадку безводного КОН (рис. 1).

При використанні як реакційного середовища толуолу та КОН у вигляді 25 % водного розчину реакція не відбувається, і при цьому спостерігається випадання з реакційного середовища осаду. Водночас знаходимо (рис. 2), що у випадку використання як каталізатора БТЕАХ у вигляді 60 %-го водного розчину у кількості 0,6 моля на одну фенольну групу швидкість реакції значно сповільнюється. При використанні каталітичної суміші, що містить по 0,3 моля КОН та БТЕАХ, швидкість реакції дещо зростає порівняно з використанням як каталізатора 0,6 моля КОН.

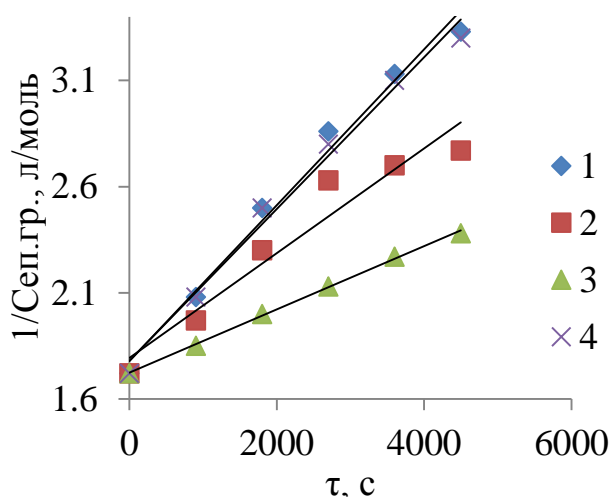


Рис. 1. Кінетичні анаморфози зміни концентрації епоксидних груп в координатах $1/C - \tau$ (б) для реакції фенолу з ПО за температури 333 К в середовищі ізопропілового спирту за кількості КОН 0,6 моля у вигляді 25 (1), 50 (2) і 75 %(3) водного розчину та безводного (4) за кількості ПО 1,0 моля на один моля фенолу

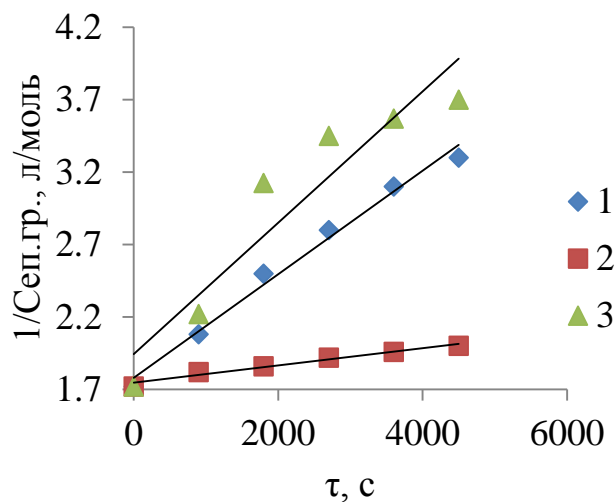
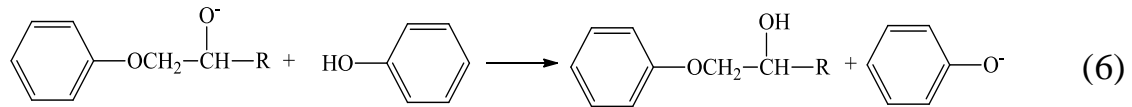
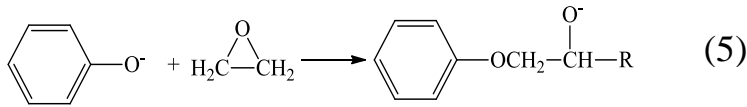
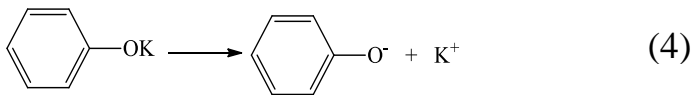
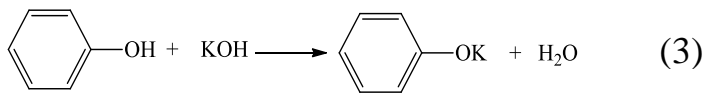


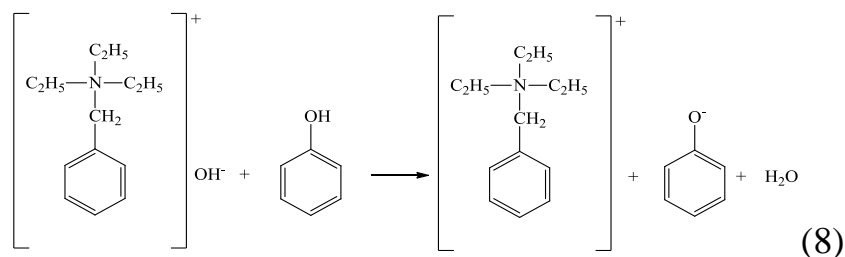
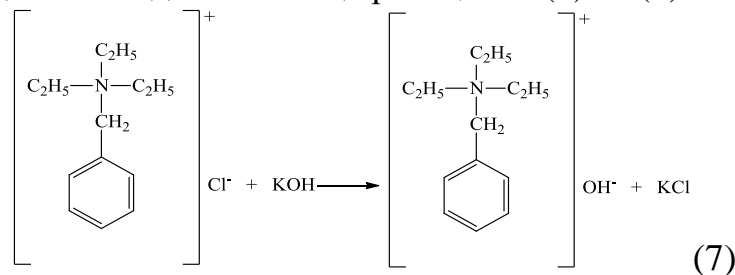
Рис. 2. Кінетичні анаморфози зміни концентрації епоксидних груп в координатах $1/C - \tau$ (б) для реакції фенолу з ПО за температури 333 К в середовищі ізопропілового спирту за кількості каталізатора 0,6 моля : КОН (1), БТЕАХ (60 % водний розчин) (2) та суміш каталізаторів БТЕАХ і КОН (3) по 0,3 моля за кількості ПО 1,0 моля на один моля фенолу.

З отриманих вище результатів та на підставі даних літератури механізм реакції з використанням КОН повинен виглядати так:



Реакції (3–4) протікають легко, їх швидкість залежить від кількості води та розчинності фенолу і КОН в ізопропіловому спирті. Лімітуючою є реакція (5), тобто реакція утворення так званого алкоксидного йону. Тобто, чим більше в реакційному середовищі КОН, тим більша швидкість реакції утворення алкоксидного йону. Ці дані узгоджуються з вище описаними результатами. Утворений за реакцією (5) алкоксидний йон реагує з фенолом з утворенням цільового продукту та виділенням фенолят аніону, який надалі може реагувати з ПО.

БТЕАХ, як каталізатор міжфазного переносу, не спричиняє збільшення швидкості реакції між фенолом та ПО. Натомість, як свідчать результати, каталітична суміш, що складається з БТЕАХ та значно меншої кількості КОН приводить до збільшення швидкості цієї реакції. При використанні каталітичної системи відбувається хімічна взаємодія молекул четвертинної солі амонію з КОН з утворенням четвертинного амонієвого гідроксиду за реакцією (7). Утворений гідроксид надалі реагує з фенолом як зі слабкою кислотою, при цьому утворюється фенолят аніон. Утворений за реакцією (8) фенолят аніон надалі може реагувати з епоксидом відповідно з наведеними вище реакціями (5) та (6).



У четвертому розділі подані результати досліджень з підтвердження структури синтезованих олігомерів ІЧ та ЯМР спектроскопічними дослідженнями. Наведені результати з вивчення термічної стабільності та структуруючих властивостей синтезованих олігомерів.

В ІЧ спектрі олігомеру I знайдені смуги поглинання при 1041 см^{-1} , що характерно для етерів на основі алкільного фрагменту, а також 1520 см^{-1} , характерна для валентних коливань фуранового кільця і відсутня смуга поглинання при 910 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця. Це повинно свідчити про приєднання молекул ФГЕ до ФФО.

У спектрі олігомеру II, отриманому взаємодією ФФО з гліцидилметакрилатом, знайдені смуги поглинання при 1240 та 1610 см^{-1} , перша з яких відповідає

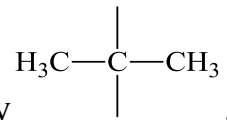
валентним коливанням зв'язку С–О–С у фрагменті $\text{=C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-$, а друга смуга відноситься до подвійного зв'язку у цьому ж фрагменті. Поява етерного зв'язку при 1041 см^{-1} свідчить про приєднання молекул ГМА до молекул ФФО. Відсутність у спектрі смуги поглинання при 910 см^{-1} вказує на заміну епоксидних груп на етерний зв'язок. Поява цього зв'язку та присутність у спектрі смуг поглинання при 1610 і 1240 см^{-1} доводить присутність у молекулі олігомеру II фрагменту ГМА.

При аналізі спектру олігомеру III знайдені смуги поглинання, які вказують на приєднання молекул МАК до ПГФФО, карбонільний зв'язок доведений смугою поглинання при 1612 см^{-1} , зв'язок С–О–С – смугою поглинання при 1296 см^{-1} , подвійний зв'язок – смугою поглинання при 1636 см^{-1} . Водночас, у спектрі ПГФФО знайдена смуга поглинання при 912 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця та доводить присутність у вихідному продукті непрореагованих епоксидних груп.

В олігомері IV, отриманому на основі ФФО та олігомеру ПО, знайдено, як і в попередньому випадку, смуги поглинання при 1041 см^{-1} для етерного зв'язку. Введення до структури олігомеру ФФО фрагменту ПО можна довести також появою у спектрі синтезованого продукту дублету гем-диметильних деформаційних коливань при 1380 та 1360 см^{-1} , які є характерними для $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ групи. Це дає змогу стверджувати, що молекули ПО внаслідок взаємодії епоксидних груп такого олігомеру приєдналися до молекул ФФО з утворенням так званих гребенеподібних олігомерів.

Як і у випадку ІЧ спектрів, ЯМР спектри вихідних і синтезованих на їхній основі олігомерів не є ідентичними. Так, у спектрі ФФО і ПГФФО відсутні сигнали при $4,1\text{ м. ч.}$, що відносяться до протонів вторинної гідроксильної групи. Водночас, в олігомерах I, II, III і IV з'являються сигнали протонів у вторинній гідроксильній групі, які при нагріванні до $323-333\text{ К}$ зміщуються в область сильного поля ($3,8\text{ м. ч.}$). Крім того, встановлено, що всі олігомери, аналогічно вихідним сполукам, містять фенольні групи при $7,3-7,4\text{ м. ч.}$ Це вказує на те, що у процесі хімічного модифікування не спостерігається повної заміни фенольних груп на етерні зв'язки. Утворення етерних зв'язків, а також групи –СН–О, що міститься у вихідному ФФО, підтверджено смугами протонів в області $3,7-4,4\text{ м. ч.}$, бензольні кільця – сигналами протонів в області $6,6-7,2\text{ м. ч.}$ Присутність метакрилатних груп в олігомері II і III доведена сигналами протонів в області $5,6-6,1\text{ м. ч.}$

Отриманий на основі ПГФФО олігомер III, аналогічно вихідній сполуці, у своїй структурі містить залишкові епоксидні групи, про що вказують сигнали протонів епоксидного кільця при $2,75$ і $3,3\text{ м. ч.}$



У структурі ПО містяться четвертинний атом карбону $\begin{array}{c} | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$. При успішній модифікації ФФО з ПО, така група повинна знаходитися у синтезованому олігомері IV. Згаданий фрагмент міститься у структурі такого олігомеру, і йому відповідає сигнал протонів при 1,6 м. ч.

З використанням ^{13}C ЯМР спектроскопії аналогічно підтверджена структура вище описаних сполук.

На основі проведених термографічних досліджень встановлено, що введенням у структуру ФФО різних за природою структурних фрагментів (фуранового, метакрилатного) можна підвищити стабільність виробів на основі ФФО. Олігомер IV завдяки присутності в його структурі пероксидних груп може слугувати джерелом вільних радикалів, які в подальшому можуть ініціювати тривимірну полімеризацію з утворенням зшитих продуктів. Інтенсивний розклад пероксидних груп у таких системах можна спостерігати за температури 419 К. Окрім цього, у виробів на основі олігомеру IV порівняно з вихідним ФФО термічна стабільність в середньому на 50 градусів вища.

Структуруючі властивості синтезованих олігомерів вивчали у процесі структурування епокси-олігомерних сумішей, які склалися з промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Як затвердник таких сумішей використовували ПЕПА.

Плівки, сформовані в присутності олігомеру I, містять дві взаємопроникні структури. З одного боку, відбувається формування плівки за участю смоли ЕД-20 і ПЕПА, а з іншого – тривимірної плівки, утвореної кополімеризацією молекул олігомеру I з молекулами олігоестеракрилату ТГМ-3. Саме тому утворюється структура, яка характеризується непоганими експлуатаційними властивостями.

Водночас, порівнюючи результати структурування епокси-олігомерних сумішей за участю олігомерів I і II, можна констатувати, що в присутності олігомеру II за кімнатної температури утворюються плівки з певною твердістю, натомість у випадку олігомеру I плівки липкі, їхня твердість дорівнює нулю. В присутності олігомеру I утворюються плівки з певною твердістю лише при нагріванні.

Таблиця 5

Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту в суміші, % мас.					
	I	II	III	IV	V	VI
Смола ЕД-20	66,7	61,5	57,1	53,3	61,5	66,7
ФФО	–	–	–	–	15,4	8,3
Олігомер II	8,3	15,4	21,4	26,7	–	–
Олігомер ПО	16,7	15,4	14,3	13,3	15,4	16,7
ТГМ-3	8,3	7,7	7,2	6,7	7,7	8,3
ПЕПА	10,8	10,0	9,3	8,7	10,0	10,8

Таблиця 6

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

Температура, К	Номер суміші за табл. 5	Показник	Значення показника за час структурування, хв.						
			24 год., кімнатна температура	15	30	45	60	75	
383	II	Г	74,0	79,5	81,4	87,0	87,2	88,2	
		Т	0,35	0,50	0,70	0,76	0,81	0,83	
	V	Г	64,0	77,2	81,3	83,1	84,0	84,2	
		Т	0,06	0,15	0,45	0,65	0,68	0,71	
	VI	Г	–	–	–	–	–	77,4	
		Т	–	–	–	–	–	0,1	
403	I	Г	75,5	80,1	83,2	88,1	88,3	91,4	
		Т	0,55	0,68	0,72	0,74	0,81	0,82	
	II	Г	74,0	79,8	83,2	86,9	87,4	88,5	
		Т	0,35	0,51	0,74	0,82	0,83	0,84	
	III	Г	64,9	71,5	73,1	79,8	84,1	85,3	
		Т	0,34	0,48	0,64	0,72	0,81	0,82	
	IV	Г	64,1	70,6	72,9	79,0	79,2	79,6	
		Т	0,28	0,47	0,51	0,69	0,75	0,82	
	V	Г	64,0	77,2	82,0	85,1	86,2	87,0	
		Т	0,06	0,18	0,55	0,59	0,69	0,77	
	423	II	Г	74,0	84,2	88,2	89,3	91,1	91,5
			Т	0,35	0,79	0,82	0,84	0,86	0,86
V		Г	64,0	80,2	85,3	86,2	88,4	90,3	
		Т	0,06	0,59	0,76	0,80	0,80	0,80	

Для встановлення хімізму процесу формування плівок за участю олігомеру II проводили ІЧ спектроскопічні дослідження сумішей за табл. 5 (суміш II і V), а отримані результати з визначення твердості та гель-фракції наведені в табл. 6.

Контроль за структурними змінами проводили за смугами поглинання: 920 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця; 3440 см^{-1} – валентним коливанням гідроксильної групи; 865 см^{-1} – валентним коливанням $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ групи в пероксидному фрагменті та 1712 см^{-1} , що відноситься до коливань карбонільної групи в естерах α , β -ненасичених кислот. Встановлено, що ІЧ-спектри сумішей II і V, зняті після приготування суміші, після витримки за кімнатної температури впродовж 24 годин і після нагрівання, не є ідентичними.

У випадку суміші II під час формування полімерних плівок відбуваються реакції між смолою ЕД-20, ПО і ПЕПА. Це спричиняє практичне зникнення епоксидних груп (рис. 3) і утворення гідроксильних.

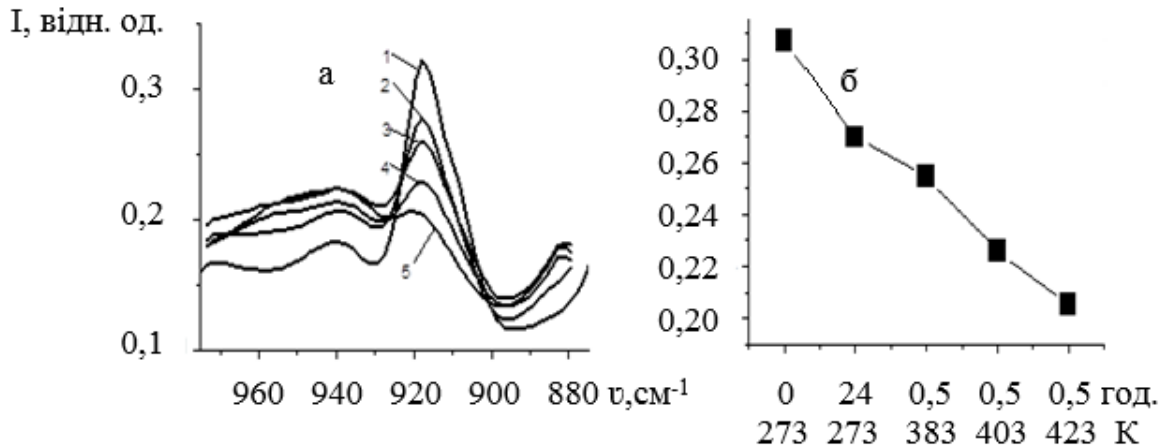


Рис. 3. Інтенсивність смуги поглинання (а) та зміна її інтенсивності (б) при 920 см^{-1} у суміші II після приготування полімерної суміші (1), після витримки за кімнатної температури впродовж 24 годин (2) та при нагріванні впродовж 30 хвилин за 383 К (3), 403 (4) і 423 К (5)

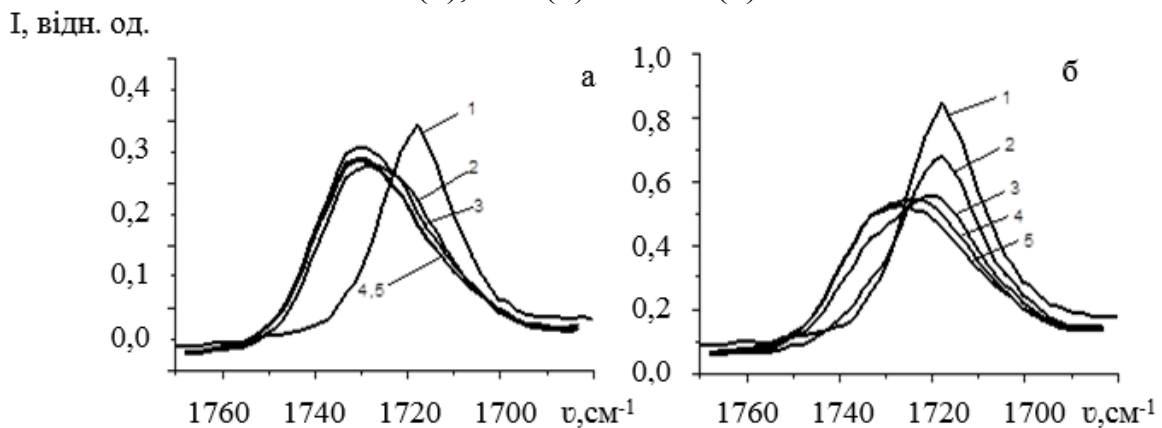


Рис. 4. Інтенсивність смуги поглинання карбонільної групи в молекулі ТГМ-3 в суміші II (а) і суміші V (б) після приготування полімерної суміші (I), після витримки за кімнатної температури впродовж 24 годин (2) та при нагріванні впродовж 30 хвилин за 383 К (3), 403 (4) і 423 К (5)

Про участь у процесах формування плівок тривимірної будови молекули олігоестеракрилату ТГМ-3 і олігомеру II (суміш II) та олігоестеракрилату ТГМ-3 (суміш V) свідчить зменшення інтенсивності смуги коливання карбонільної групи в естерних фрагментах ненасичених кислот (рис. 4).

У суміші II, порівняно з сумішню V, міститься олігомер II, який має метакрилові групи, здатні в присутності вільних радикалів також утворювати тривимірні структури. При нагріванні таких сумішей інтенсифікується процес розкладу пероксидних груп в олігомері ПО, і тому, як свідчать результати у суміші II спостерігається вищий вміст гель-фракції та твердість плівок порівняно зі сумішню V.

При вивченні структуруючих властивостей олігомеру III на основі ПГФФО та МАК при збільшенні в епоксидно-олігомерних сумішах вмісту олігоестеракрилату ТГМ-3 спостерігається підвищення кількості просторово-зшитих продуктів. Це вказує на участь молекул олігомеру III у процесі формування полімерної плівки. На реакції кополімеризації між молекулами олігомеру III і ТГМ-3 також вказує

підвищення твердості плівок. Відсутність в епоксидно-олігомерній суміші молекул олігомеру ПО, при нагріванні якого утворюються вільні радикали, приводить до різкого зменшення кількості зшитих продуктів у суміші, яка містить вихідний ПГФФО.

Плівки, утворені із сумішей, що містять у своєму складі олігомер IV, за кімнатної температури впродовж 24 годин, мають твердість, рівну нулю. Це зумовлено тим, що вони за цих умов є липкими, незважаючи на те, що має місце утворення тривимірних структур. При чому, збільшення кількості олігомеру IV у суміші приводить до зменшення гель-фракції. Збільшення тривалості процесу структурування приводить до збільшення як нерозчинних продуктів, так і їхньої твердості.

Як і у випадку епоксидно-олігомерної суміші, що містила олігомер II, суміш, що містить олігомер IV, була використана для ІЧ спектроскопічних досліджень. ІЧ спектроскопічними дослідженнями встановлено, що у процесі структурування зменшується інтенсивність смуги поглинання при 920 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця, та збільшується інтенсивність при 3440 см^{-1} , характерна для валентних коливань гідроксильної групи. Крім цього, за кімнатної температури має місце частковий розклад пероксидних груп у молекулі олігомеру IV з утворенням вільних радикалів та полімеризація молекул ТГМ-3, про що свідчить зменшення інтенсивності смуги поглинання при 865 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням —O—O— зв'язку в молекулі олігомеру IV та при 1720 см^{-1} , яка характерна для подвійного зв'язку в молекулі ТГМ-3. Наслідком цих змін є збільшення кількості нерозчинних продуктів та підвищення твердості утворених плівок.

Отже, на підставі проведених досліджень встановлено, що ФФО, які у бічних відгалуженнях містять ненасичені метакрилові фрагменти або пероксидні групи, можуть знайти застосування як активні добавки до епоксидно-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. У випадку використання ФФО з бічними метакриловими фрагментами утворюється просторово-зшита структура, в якій модифікований феноло-формальдегідний олігомер входить у структуру зшитої діанової епоксидної смоли ЕД-20. У випадку використання феноло-формальдегідного олігомеру з пероксидними групами утворюються взаємопроникні сітки, тобто формується окремо зшита структура на основі епоксидної смоли ЕД-20 та сітка внаслідок радикальної тривимірної кополімеризації між молекулами олігоестеракрилату ТГМ-3 та модифікованого ФФО.

У п'ятому розділі вивчені фізико-механічні та в'язкісноеластичні властивості, хімічна та термічна стійкість епоксидно-олігомерних плівок.

Як показали результати, фізико-механічних характеристик полімерних плівок узгоджуються з результатами, що стосуються хімічної стійкості полімерних плівок. Плівки, які отримані за участю синтезованих олігомерів, проявляють значно вищу хімічну стійкість до агресивних середовищ та вищі фізико-механічні властивості.

Термічна стійкість полімерних плівок, утворених як на основі синтезованих олігомерів, так і на основі вихідного ФФО, є практично однаковою. Натомість

результати, подані вище, полімерні плівки утворені за участю синтезованих олігомерів проявляють вищі фізико-механічні та хімічні властивості.

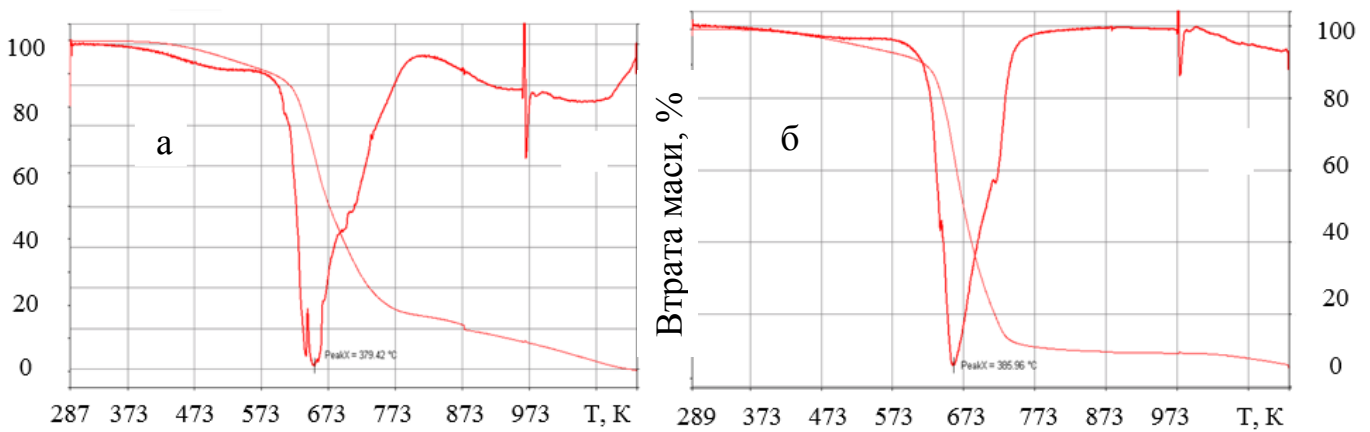


Рис. 5. Термогравіметричні криві плівок на основі епокси-олігомерних сумішей, що містять вихідний феноло-формальдегідний (а), і IV (б) олігомери

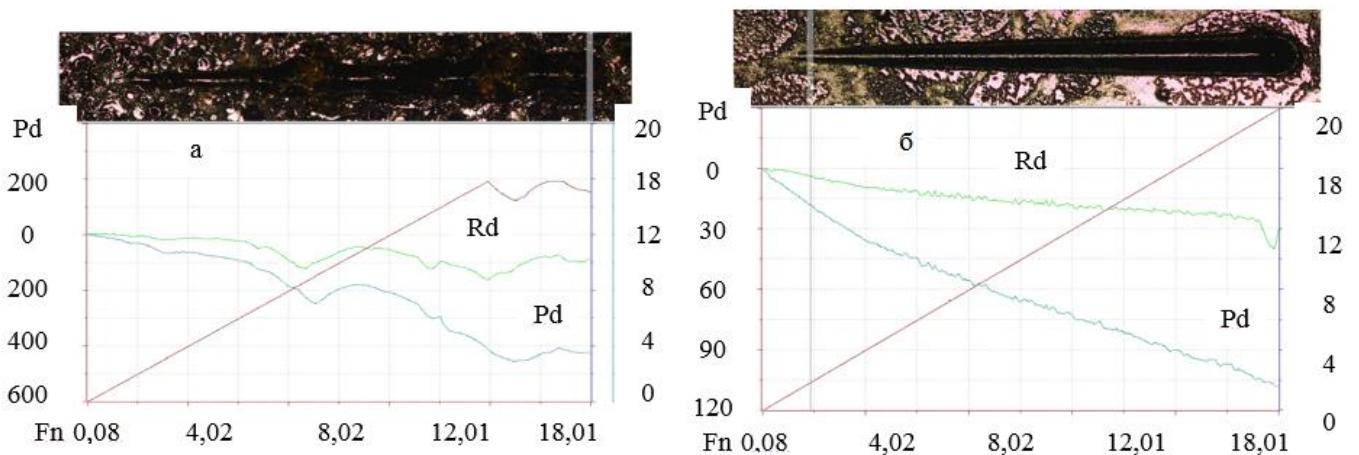


Рис. 6. В'язкоеластичні властивості полімерних плівок, які містять ФФО (а), і II олігомер (б). Pd – penetрація (мкм), Rd – залишкова глибина (мкм), Fn – навантаження (Н)

Вивчаючи в'язкоеластичні властивості, знаходимо, що плівка на основі суміші, до складу якої входив олігомер I, характеризується високою відновлюваністю. Плівки на основі олігомерів II (рис. 6) та IV є достатньо твердими, водночас плівки, отримані на основі синтезованих олігомерів є однорідними порівняно з плівками, отриманими за участю вихідного ФФО. Це вказує на те, що при хімічній модифікації ФФО фурфурилгліцидним етером, гліцидилметакрилатом та ПО, утворюються олігомери, які є більш сумісними з іншими класами полімерних матеріалів.

Олігомер IV у бітум-полімерних сумішах в кількості 1 мас. част. на 100 г нафтового бітуму за температури 463 К та нагріванні впродовж 1 години удвічі більше підвищує адгезію до поверхні скла та збільшує дуктильність цих сумішей. У випадку застосування як полімерного компоненту бітум-полімерних сумішей олігомеру II, що містить у бічних відгалуженнях метакрилові фрагменти в кількості 3 мас. част., приводить тільки до покращення адгезії таких сумішей.

ВИСНОВКИ

У роботі розроблені методи синтезу нових функційних олігомерів на основі новолачного феноло-формальдегідного та полігліцидилфенолоформальдегідного олігомерів з реакційноздатними фурановими, метакриловими та пероксидними фрагментами і показана можливість їхнього використання при створенні захисних покриттів та бітум-полімерних сумішей.

1. Вперше на основі новолачного феноло-формальдегідного та полігліцидилфенолоформальдегідного олігомерів отримані сполуки, які в бічних відгалуженнях містять фуранові, метакрилові або пероксидні фрагменти.

2. Встановлені головні кінетичні закономірності протікання реакцій між феноло-формальдегідним олігомером та фурфурилгліцидним етером або гліцидилметакрилатом та полігліцидилфенолоформальдегідним олігомером та метакриловою кислотою в присутності різних за природою каталізаторів.

3. Встановлено, що для синтезу олігомерів, які містять фурфуріловий або метакрилатний фрагмент, необхідно використовувати як каталізатор гідроксид калію.

4. З використанням як моделі системи “фенол – пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-24” встановлені кінетичні закономірності синтезу на основі новолачного феноло-формальдегідного олігомеру сполуки з пероксидними групами у бічних відгалуженнях. Зроблені припущення, що у випадку використання каталітичної системи, що складається з БТЕАХ + КОН, каталізатором реакції слугує четвертинний амонієвий гідроксид.

5. Структура синтезованих олігомерів підтверджена хімічними, ІЧ та ЯМР спектроскопічними методами дослідження.

6. Термогравіметричними методами дослідження встановлена термічна стабільність синтезованих олігомерів та полімерних плівок за їх участю. Введення в структуру феноло-формальдегідного олігомеру фурфурілових, метакрилових або пероксидних фрагментів підвищує їхню термічну стабільність порівняно з вихідною феноло-формальдегідною сполукою.

7. ІЧ спектроскопічними дослідженням встановлений хімізм формування тривимірної структури на основі епокси-олігомерних сумішей, що складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, олігоестеракрилату ТГМ-3 та феноло-формальдегідного олігомеру, що містить метакрилові або пероксидні фрагменти.

8. Запропоновано використовувати синтезовані олігомери як добавки при створенні на основі епокси-олігомерних сумішей захисних покриттів та бітум-полімерних матеріалів з покращеними властивостями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Страп Г. М. Новолачна феноло-формальдегідна смола модифікована фурфурилгліцидним етером / Г. М. Страп, М. М. Братичак, А. М. Каратеев // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С 458–463.

(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі феноло-формальдегідного олігомеру, що містить у своїй структурі фуранові групи та дослідженні формування полімерних сумішей й обробленні результатів дослідження);

2. Братичак М. М. Новолачний фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом / М. М. Братичак, Г. М. Страп, О. Т. Астахова // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – № 4. – С. 104–109.

(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі феноло-формальдегідного олігомеру, що містить у своїй структурі метакрилові групи та дослідженні формування полімерних сумішей й обробці результатів дослідження);

3. Phenol-Formaldehyde Resins of Novolac Type with Unsaturated Side Bonds / Bratychak M., Strap G., Astakhova O. and Shyshchak O. // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 2. – P. 153–159.

(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі феноло-формальдегідного олігомеру, що містить у своїй структурі метакрилові групи й обробці результатів дослідження);

4. Modified Phenol-Formaldehyde Resins and Their Application in Bitumen-Polymeric Mixtures / Strap G., Astakhova O., Lazorko O., Shyshchak O., Bratychak M. // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 3. – P. 279–287.

(Особистий внесок здобувача полягає у приготуванні бітум-полімерних сумішей з використанням як додатку феноло-формальдегідних олігомерів, що містить у своїй структурі метакрилові та пероксидні групи й обробці результатів дослідження);

5. Chemical Modification of Polyglycidyl Phenol-Formaldehyde Oligomers by Methacrylic Acid / Bratychak M., Strap G., Shyshchak O., Astakhova O. // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – V. 8, № 2. – P. 157–163.

(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі на основі полігліцидилфенолоформальдегідної смоли олігомеру, що містить у своїй структурі метакрилові групи та епоксидні, а також дослідженні формування полімерних сумішей й обробці результатів дослідження);

6. Структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності модифікованих феноло-формальдегідних смол / М. М. Братичак, Г. М. Страп, П. Бруждзяк, Й. Гапонюк // Укр. хім. журнал. – 2014. – Т. 80, № 3. – С. 54–60.

(Особистий внесок здобувача полягає у приготуванні епокси-олігомерних сумішей та обробленні результатів дослідження).

7. Страп Г. М. Хімічна модифікація феноло-формальдегідних олігомерів епоксидами з різними функційними групами / Г. М. Страп, Т. В. Горба // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р. : зб. тез. – Х., 2012. – С. 92.

8. Страп Г. М. Модифікація феноло-формальдегідних смол епоксидними сполуками / Г. М. Страп, М. М. Братичак // VI Науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, 25-28 квітня 2012 р. : зб. тез. допов. – Л., 2012. – С. 254.

9. Страп Г. М. Хімічна модифікація феноло-формальдегідної смоли гліцидилметакрилатом / Г. М. Страп // VII Відкрита українська конференція

молодих вчених з високомолекулярних сполук, 15-18 жовтня 2012 р. : тези допов. – К., 2012. – С. 133.

10. Strap G. M. Methacrylate Derivatives of Novolac Phenol-Formaldehyde Resin / G. M. Strap, M. M. Bratychak, O. V. Shyshchak // VII Polish-Ukrainian Conference Polymers of Special Applications, Sep. 24-27, 2012 : abs. and program shedul. – Radom., Poland, 2012. – P. 72.

11. Страп Г. Вивчення процесу структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності метакрилатної похідної новолачної феноло-формальдегідної смоли / Г. Страп, М. Братичак // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (АРСТОС), 6-8 листопада 2012 р. : матер. Міжнар. конф., присв. 100-річчю від дня народж. проф. Д. Толопка. – Л., 2012. – С. 54.

12. Страп Г. М. Реакційноздатний феноло-формальдегідний олігомер / Г. М. Страп, О. Т. Астахова, М. М. Братичак // Розвиток наукових досліджень – 2012, 19-21 лист. 2012 р. : зб. тез. допов. – Полтава, 2012. – С. 100–103.

13. Astakhova O. Block-Copolymers Based on Phenolformaldehyde Oligomer and Modified Dianic Epoxy Resin / O. Astakhova, O. Shyshchak and G. Strap // 21 World Forum on Advanced Materials POLYCHAR 21, 11-15 March 2013 : book of abs. – Gwangju, Republic of Korea, 2013. – P. 282.

14. Страп Г. Бітум-полімерні суміші на основі модифікованої гліцидилметакрилатом феноло-формальдегідної смоли / Г. Страп, О. Шищак // VIII наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 26-29 травня 2013 р. : зб. наук. праць – Л., 2013. – С. О20.

15. Shyshchak O. Phenol-Formaldehyde Oligomers with Unsaturated Double Bonds / O. Shyshchak, G. Strap and Oleg Shyshchak // 3d International Caucasian Symposium of Polymers and Advanced Materials (ICSP&AM), 1-4 Sept. 2013 : abs. – Tbilisi, Georgia, 2013. – P. 78.

16. Shyshchak O. Phenol-Formaldehyde Resin with Peroxy Side Fragments and Bitumen-Polymeric Mixtures on Its Basis / O. Shyshchak and G. Strap // 11 Students' Science Conference, 03-06 October 2013 : mater. conf. – Bendlevo, Poland, 2013. – P. 425-430.

17. Modified Phenol-Formaldehyde Oligomers by Peroxy Derivatives of Epoxy Resin / G. Strap, O. Astakhova, O. Shyshchak and M. Bratychak // XIII Ukrainian Conference of Macromolecular Compounds MMC-2013, 7-10 October 2013 : abs. – Kyiv, 2013. – P. 542–544.

18. Astakhova O. Chemical Modification of Phenol-Formaldehyde Resin by Glycidylmethacrylate / O. Astakhova, G. Strap // 10 International Conference Advances in Plastics Technology (APT'13), 8-10 October 2013 : conf. pap. – Sosnovec, Poland, 2013. – P. 756–762.

19. Strap G. M. Cross-Linking of Polymeric Films Using Phenol-Formaldehyde Resins with Different Functional Groups / G. M. Strap, J. Namiesnik, M. M. Bratychak // Progress in Oil and Gas Refining and Petrochemical Industry : VII Scientific and Technical Conference, 19-24 May 2014 : proceed. of conf. – Lviv, 2014. – P. 131–135.

20. Bratychak M. New Functional Oligomers Based on Phenol-Formaldehyde Resin / M. Bratychak, H. Zubyk, O. Shyshchak // VIII Polish-Ukrainian Conference Polymers of Special Applications, Oct. 1-4, 2014 : abs. – Bukovel, Ukraine, 2014. – P. 17.

АНОТАЦІЯ

Зубик Г. М. Синтез та властивості функційних похідних феноло-формальдегідних олігомерів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Національний університет „Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2014.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей синтезу на основі феноло-формальдегідних смол функційних олігомерів, які в своїй структурі містять фуранові або метакрилатні, або пероксидні та гідроксильні або епоксидні групи. Як вихідні речовини використовували феноло-формальдегідний та полігліцидилфенолоформальдегідний олігомери. Як модифікатори вивчали фурфурілгліцидний етер, гліцидилметакрилат, пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-24 та метакрилову кислоту. Як каталізатори вивчали N,N-диметиламінопіридин, 1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан та гідроксиди калію (KOH) і натрію (NaOH), а також бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ) марки “ч. д. а.” Синтезовані 4 нові функційні похідні феноло-формальдегідних олігомерів. Розраховані ефективні константи швидкості реакції та енергії активації для синтезу кожного олігомеру. Запропоновані механізми протікання реакції з використанням як моделі реакції “фенол-пероксидна похідна епоксидної смоли” в присутності каталізатора гідроксиду калію та каталітичної суміші, що складається з гідроксиду калію й бензилтриетиламонію хлориду. Структура синтезованих олігомерів підтверджена хімічними та спектроскопічними методами аналізу. Вивчена термічна стійкість отриманих продуктів та їх структуруючі властивості. ІЧ спектроскопічними дослідженнями встановлений хімізм процесу формування епокси-олігомерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоетеракрилату ТГМ-3 у присутності олігомерів, що містять в своїй структурі метакрилові або пероксидні групи. Показано, що синтезовані олігомери можна використовувати як добавки при створенні захисних покриттів та бітум-полімерних сумішей з метою підвищення їхніх експлуатаційних характеристик.

Ключові слова: феноло-формальдегідний олігомер, полігліцидилфенолоформальдегідний олігомер, фурфурілгліцидний етер, гліцидилметакрилат, пероксидна похідна епоксидної смоли, гідроксид калію, бензилтриетиламоній хлорид, епокси-олігомерні суміші, бітум-полімерні суміші.

АННОТАЦИЯ

Зубик Г. Н. Синтез и свойства функциональных производных фенол-формальдегидных олигомеров. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины, Львов, 2014.

Диссертация посвящена установлению закономерностей синтеза на основе фенол-формальдегидных смол функциональных олигомеров, содержащих в своей структуре фурановые или метакрилатные или пероксидные и гидроксильные или эпоксидные группы. Исходными веществами служили фенол-формальдегидный и

полиглицидилфенол-формальдегидный олигомеры. В качестве модификаторов изучали фурфурилглицидиловый эфир, глицидилметакрилат, пероксидную производную эпоксидной смолы ЭД-24 и метакриловую кислоту. В качестве катализаторов исследовали N,N-диметиламинопиридин, 1,4-дiazобикарбон[2,2,2]октан и гидроксиды калия (KOH) и натрия (NaOH), а также бензилтриэтиламмоний хлорид (БТЕАХ). Синтезированы 4 новые функциональные производные фенол-формальдегидных олигомеров. Рассчитаны эффективные константы скорости реакции и энергии активации для синтеза каждого олигомера. Предложены механизмы протекания реакции с использованием в качестве модели реакции «фенол-пероксидная производная эпоксидной смолы» в присутствии катализатора гидроксида калия или каталитической смеси, состоящей из гидроксида калия и бензилтриэтиламмония хлорида. Структура синтезированных олигомеров подтверждена химическими и спектроскопическими методами анализа. Изучена термическая устойчивость полученных продуктов и их структурирующие свойства. ИК спектроскопическими исследованиями установлен химизм процесса формирования эпокси-олигомерных смесей на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 и олигоэфиракрилата ТГМ-3 в присутствии олигомеров, содержащих в своей структуре метакриловые или пероксидные группы. В случае использования феноло-формальдегидного олигомера с боковыми метакриловыми фрагментами образуется пространственно-сшитая структура, в которой модифицированный феноло-формальдегидный олигомер входит в структуру сшитой диановой эпоксидной смолы ЭД-20. В случае использования феноло-формальдегидного олигомера с пероксидными группами образуется взаимопроникающая сетка, то есть формируется отдельно сшитая структура на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и сетка в результате радикальной трехмерной сополимеризации между молекулами олигоэстеракрилату ТГМ-3 и модифицированного феноло-формальдегидного олигомера. Показано, что синтезированные олигомеры можно использовать в качестве добавок при создании защитных покрытий и битум-полимерных смесей с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Для полимерных пленок, полученных с использованием синтезированных олигомеров, определены физико-механические и вязкостно-эластичные свойства, химическая и термическая стойкость.

Ключевые слова: фенол-формальдегидный олигомер, полиглицидилфенол-формальдегидный олигомер, фурфурилглицидиловый эфир, глицидилметакрилат, пероксидная производная эпоксидной смолы, гидроксид калия, бензилтриэтиламмоний хлорид, эпокси-олигомерные смеси, битум-полимерные смеси.

SUMMARY

Zubyk H. M. Synthesis and properties of functional derivatives of phenol-formaldehyde oligomers.– Manuscript.

Thesis for PhD degree in Chemical Sciences, speciality 02.00.06 – Chemistry of macromolecular compounds. – Lviv Polytechnic National University MES of Ukraine, Lviv, 2014.

The thesis is devoted to the regularities of functional oligomers synthesis based on phenol-formaldehyde resins. The oligomers include in their structures furan or methacrylate or peroxide and hydroxy or epoxy groups. Phenol-formaldehyde oligomers and polyglycidyl phenol-formaldehyde oligomers were used as starting materials. Furfurylglycidyl ether, glycidylmethacrylate, peroxide derivative of epoxy resin ED-24 and methacrylic acid were studied as modifiers. N,N-dimethylaminopyridine, 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octane, potassium (KOH) and sodium (NaOH) hydroxides, and benzyltriethylammonium chloride (BTEACH) of P.A. purity were used as the catalysts. 4 new functional derivatives of phenol-formaldehyde oligomers have been synthesized. The effective rate constants and the activation energies for each oligomers have been calculated. The reaction mechanism was shown, using as a model the reaction "phenol-epoxy resin peroxide derivative" in the presence of potassium hydroxide catalyst or catalyst mixture consisting of potassium hydroxide and chloride benzyltryethylammonium. The structure of the synthesized oligomers have been confirmed by chemical and spectroscopic methods of analysis. The thermal stability of the products and their structuring properties have been studied. The chemism of formation of epoxy-oligomeric compounds based on epoxy resin ED-20 and oligoesteracrylate TGM-3 in the presence of oligomers which containing in their structure metacrylate or peroxide groups has been proposed using IR spectroscopy. It is shown that the synthesized oligomers can be used as additives while the production of protective coatings and bitumen-polymer blends to improve their operational characteristics.

Keywords: phenol-formaldehyde oligomer, polyglycidyl phenol-formaldehyde oligomer, furfurylglycidyl ether, glycidylmethacrylate, peroxide derivative of epoxy resin, potassium hydroxide, benzyltriethylammonium chloride, epoxy-oligomeric mixtures, bitumen-polymer mixtures.