

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**



**ІВАШКІВ ОСТАП ПЕТРОВИЧ**

УДК 678.699+66.091.3

**ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ (ОЛІГО)ДІОЛАМИ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Львів-2016

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 та газу

**Офіційні опоненти :** **Савченко Ірина Олександрівна**, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії високомолекулярних сполук,  
Національний університет імені Тараса Шевченка;  
**Солтис Михайло Миколайович**, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії,  
Львівський національний університет імені Івана Франка

Захист відбудеться 10 жовтня 2016 р. о 16<sup>00</sup> 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 07 вересня 2016 р.

*Учений секретар спеціалізованої*

*вченої ради Д 35.052.01*



Будішевська О.Г.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність досліджень.** Серед виробів на основі полімерів на особливу увагу заслуговують матеріали, отримані за участю епоксидних смол. Це пов'язано з їхніми добрими фізико-механічними і діелектричними властивостями, доброю адгезією, хімічною стабільністю, сумісністю з іншими полімерами та інше. Поряд з цим, епоксидні смоли містять у своїй структурі реакційноздатні групи, що дає можливість використовувати їх у різних олігомераналогічних перетвореннях і, тим самим, як розширювати напрямки їхнього застосування, так і суміщувати їх з різними за природою полімерами. В останні роки, з метою розширення напрямків застосування епоксидних смол, їх модифікують різними за природою гідропероксидами. Утворені при цьому олігомери містять у своїй структурі лабільні пероксидні групи і можуть слугувати ініціаторами реакції полімеризації, структуруючими агентами та покращувати сумісність полімерів, які мають фрагмент епоксидної смоли з ненасиченими сполуками. Розширення напрямків застосування та покращення сумісності з іншими високомолекулярними сполуками досягається, також, хімічним модифікуванням епоксидів дикарбоновими кислотами, флуоровмісними сполуками та інше. При чому, таке модифікування проводиться із контрольованим введенням тієї чи іншої функційної групи з метою створення на основі епоксидів мультифункційних олігомерів. Варто зауважити, що формування виробів за участю як самої епоксидної смоли, так і сумішей, в склад яких входять епоксиди, у більшості випадків відбувається з використанням поліамінного затвердника. Присутність у суміші затвердника утруднює створення виробів на основі епокси-ізоціанатних сумішей. Тому, на сьогодні матеріали на основі епокси-ізоціанатних сумішей отримують або у відсутності амінного затвердника, при достатньо високих температурах, або із застосуванням блокованих ізоціанатів. Проблема суміщення епоксидів з ізоціанатами, на наш погляд, може бути вирішена у випадку, коли на основі епоксидів синтезувати олігомери, які би в своїй структурі, крім епоксидних та інших функційних груп, містили би первинні гідроксильні групи.

У зв'язку з цим, дослідження, пов'язані зі створенням на основі епоксидних смол олігомерів, що містили би первинну гідроксильну групу, є актуальними. Присутність у молекулі олігомеру, який має фрагмент епоксидної смоли та первинну гідроксильну та іншу групи, зокрема епоксидну, пероксидну, карбоксильну, вторинні гідроксильні та ненасичений зв'язок, сприяє формуванню просторово-зшитих структур із полімерних сумішей, які містять ізоціанати внаслідок реакцій конденсації та радикальної полімеризації.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри.** Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету "Львівська політехніка". Дисертаційна робота виконана в межах держбюджетних НДР: "Розроблення методів одержання нових функційних олігомерів на основі полікоденсаційних смол та пошук шляхів їхнього використання" (номер державної реєстрації 0113U001375) та "Розроблення основ технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами" (номер державної реєстрації 0115U000425).

**Мета та завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є хімічне модифікування епоксидних смол та їх похідних діолами, вивчення їхніх властивостей та встановлення шляхів їх практичного застосування.

Для досягнення мети необхідно:

- встановити закономірності хімічного модифікування епоксидних смол та їх похідних діолами;
- синтезувати олігомери, які, крім первинної та вторинної гідроксильних груп, містять у своїй структурі іншу функційну групу, зокрема, епоксидну, карбоксильну, лабільний –O-O– зв'язок чи акрилатний фрагмент;
- підтвердити структуру синтезованих олігомерів хімічними та спектроскопічними методами досліджень (ІЧ- та ЯМР-спектроскопія);
- вивчити термічну стійкість синтезованих олігомерів;
- встановити склад синтезованих олігомерів за допомогою оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням;
- вивчити синтезовані олігомери в процесах формування полімерних плівок на основі епокси-олігомерних сумішей та встановити хімізм процесу структурування таких сумішей;
- встановити можливість використання синтезованих олігомерів при одержанні захисних покриттів та як додатків до еластомерів і нафтових бітумів.

*Об'єкт досліджень* – хімічне модифікування епоксидних смол діолами та структурування епокси-олігомерних сумішей.

*Предмет досліджень* – олігомери на основі епоксидних сполук, які містять у своїй структурі первинну гідроксильну й іншу функційну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну, акриловий фрагмент.

**Методи дослідження.** Кінетичні дослідження, ІЧ- і ЯМР-спектроскопічні методи підтвердження структури та хімізму формування плівок на основі епокси-олігомерних сумішей, дериватографічні дослідження термічної стабільності синтезованих олігомерів, оберненофазова високоефективна рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням, визначення вмісту гель-фракції та твердості плівок на маятниковому приладі М-3, міцності на згин та удар за ШГ і У-1А, відповідно, хімічної стійкості плівок, визначення зношуваності, густини, твердості і розтягу для вулканізаторів, визначення температури розм'якшення, дуктильності, penetрації, показника зчеплення зі склом, диференційноскануюча калориметрія та термогравіметричний аналіз для бітум-полімерних сумішей.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- вперше, з використанням діанових епоксидних смол, як вихідних сполук, синтезовано олігомери, що містять первинну гідроксильну та іншу функційну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну чи акрилатний фрагмент;
- розроблено ІЧ-спектроскопічну методику визначення вмісту гідроксильних груп у синтезованих олігомерах;

- вперше, з використанням оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням, встановлено склад синтезованих олігомерів;
- з використанням ІЧ-спектроскопії, встановлено хімізм процесу формування структури полімерних плівок на основі епоксидної смоли ЕД-20, 4,4'-дифенілметандіізоціанату та синтезованих олігомерів із первинною гідроксильною та іншою функційною групою, зокрема, епоксидною, пероксидною, карбоксильною чи акрилатним фрагментом в присутності амінного затвердника.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено методи синтезу на основі епоксидних сполук багатофункційних олігомерів, які містять у своїй структурі різні за природою групи – первинну й вторинну гідроксильні та іншу функційну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну чи акрилатний фрагмент. На основі епоксидної смоли ЕД-20, 4,4'-дифенілметандіізоціанату, амінного затвердника та синтезованих олігомерів, створено епокси-олігомерні суміші, які можна використовувати з метою отримання захисних покриттів з покращеними фізико-механічними властивостями для металів. За участю синтезованих олігомерів розроблено бітум-полімерні суміші, які, у порівнянні з вихідним нафтовим бітумом, характеризувалися підвищеною твердістю, температурою розм'якшення, термічною стійкістю та практично в двічі вищим показником адгезії. Введення у вулканізуючу суміш, на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку, 3-5 % мас. синтезованих олігомерів (з пероксидним або акрилатним фрагментом) дало можливість створити гумові суміші, які, у порівнянні із стандартною рецептурою, мають підвищену твердість та стійкість до стирання.

**Особистий внесок співшукача** полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, аналізі та обробленні отриманих експериментальних результатів, формулюванні основних теоретичних положень та висновків дисертаційної роботи. Планування етапів проведення роботи та обговорення отриманих результатів проводилося спільно з проф., д-ром хім. наук Братичаком М.М. ІЧ-спектроскопічні дослідження із підтвердження структури синтезованих олігомерів, визначення вмісту гідроксильних груп та встановлення хімізму структурування епокси-олігомерних сумішей проведено спільно з PhD Пьотром Бруждзяком (Гданська політехніка, Польща). ЯМР-спектроскопічні дослідження із підтвердження структури синтезованих олігомерів та їх термічна стійкість проведено спільно з к.х.н. Галиною Зубик (Університет у Бялимстоку, Польща). Хроматографічні дослідження проведено спільно з PhD Павлом Кубіцою (Гданська політехніка, Польща) та обговорено з к.т.н. Ігорем Полюжиним (Національний Університет “Львівська політехніка”). Можливість застосування олігомерів як додатків до вулканізаторів та нафтових бітумів досліджено на кафедрі полімерів (Гданська політехніка, Польща) під керівництвом проф. Йозефа Гапонюка.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на: XIV науковій конференції “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2013), 71 студентській науково-технічній конференції (м. Львів, 2013), 3rd International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials (Tbilisi, Georgia, 2013), VII і VIII Міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в

нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2014, 2016), VIII Ukrainian-Polish conference (Буковель, Україна, 2014), POLYCHAR 23: World Forum on Advanced Materials (Lincoln, USA, 2015), 4rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Batumi, Georgia, 2015), VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2015), 58 Zjazd Naukowy PTChem, (Gdańsk, Polska, 2015), XIII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (м. Дніпропетровськ, 2015), II Міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (м. Львів, 2015), Міжнародній науково-практичній конференції “Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг” (м. Львів, 2016).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладений у 8 статтях, з них 7 статей у наукових фахових виданнях України (в т.ч. 4 – у виданнях, що включені до наукометричних баз), 1 стаття – у періодичному виданні іншої держави, що включене до наукометричних баз, патенті на корисну модель України та 13 тезах доповідей на наукових та науково-технічних конференціях.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (227 найменувань) і додатку. Матеріали основної частини викладені на 160 сторінках, містять 52 рисунки і 39 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 198 сторінок.

### 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 виносяться на захист дисертації, та дані щодо апробації і публікацій результатів досліджень.

**У першому розділі** проведений огляд джерел літератури щодо одержання олігомерів з кінцевими гідроксильними групами. На основі джерел літератури обґрунтовані мета та завдання дослідження.

**У другому розділі** наведені характеристики початкових речовин, методики аналізів та експериментів. Окремими підрозділами наведені методики синтезу функційних олігомерів з кінцевими первинними гідроксильними групами на основі епоксидних смол, дослідження структурування епокси-олігомерних сумішей, приготування бітум-полімерних та гумових сумішей у їхній присутності. Як початкові речовини для синтезу функційних олігомерів з кінцевими первинними гідроксильними групами на основі епоксидних смол використовували: епоксидні смоли марок ЕД-20 та ЕД-24; 1,4-бутандіол (БД); політетрагідрофуран (РТНФ); пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-24 (ПО); адипінову (АК) та акрилову кислоти (АКК). Як каталізатори вивчали четвертинні амонієві солі (бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ), тетрабутиламоній бромід (ТБАБ), тетраметиламоній йодид (ТМАЙ), цетилтриетиламоній бромід (ЦТЕАБ)), ДАБКО (1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан), триетиламін (ТЕА) та гідроксид калію (КОН).

Для приготування епокси-олігомерних сумішей використовували епоксидну діанову смолу марки ЕД-20; олігоестеракрилат (ТГМ-3), поліетиленполіамін (ПЕПА), триетилентетраамін (ТЕТА) та 4,4'-дифенілметандіізоціанат (MDI).

Дослідження з вивчення бітум-полімерних сумішей проводили, використовуючи бітум нафтовий дорожній марок 60/90 і 70/100 (ДСТУ 4044). Дослідження з вивчення гумових сумішей проводили, використовуючи бутадієн-акрилонітриловий каучук.

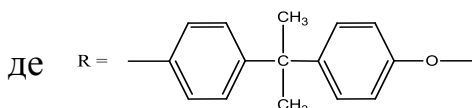
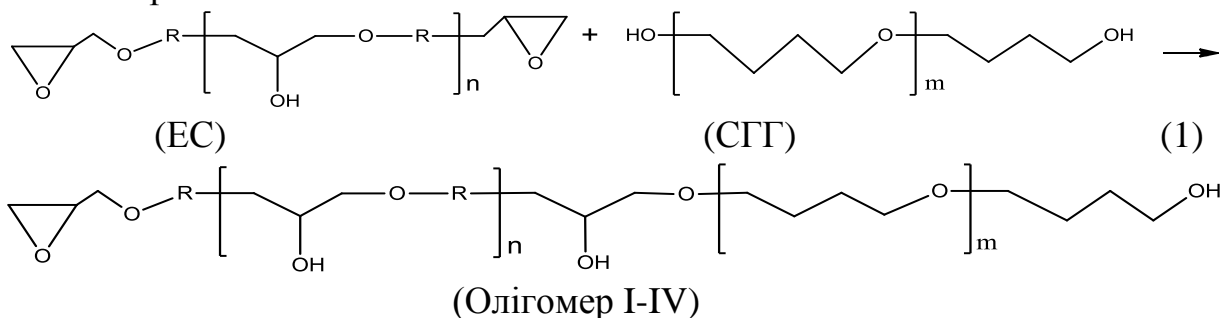
У **третьому розділі** наведені результати досліджень з розроблення методики та синтезу на основі епоксидних сполук багатфункційних олігомерів, які містять у своїй структурі різні за природою групи – первинну й вторинну гідроксильні та іншу функційну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну чи акрилатний фрагмент.

У **четвертому розділі** подані результати досліджень, які підтверджують структури синтезованих олігомерів за даними методів ІЧ- та ЯМР-спектроскопії та складу за допомогою оберненофазової вискоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. Наведені результати з вивчення термічної стабільності та визначення вмісту гідроксильних груп у синтезованих олігомерах.

**П'ятий розділ** містить дослідження щодо структуруючих властивостей синтезованих олігомерів в епокси-олігомерних сумішах, встановлення хімізму формування зшитих структур та застосування функційних олігомерів.

### ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА ДІОЛІВ

Синтез олігомерів з гідроксильними групами та епоксидною групами можна показати таким рівнянням:



$n = 0, m = 0$  (Олігомер I);  $n = 2, m = 0$  (Олігомер II);  $n = 0, m = 26-28$  (Олігомер III);  $n = 2, m = 26-28$  (Олігомер IV).

Як вихідні сполуки використані епоксидні смоли (ЕС) ЕД-20 і ЕД-24 та діоли (СГГ) БД і РТНФ. Для встановлення умов синтезу таких олігомерів вивчали вплив природи та кількості каталізатора й температури на швидкість протікання реакцій між смолою ЕД-20 та БД або олігоетером РТНФ. Як каталізатор використано суміш, що складалася із четвертинної солі та КОН у різних молярних співвідношеннях та вивчали четвертинну сіль або КОН. Реакційним середовищем слугував пропан-2-ол.

Отримані кінетичні результати для бруто процесу, які наведено на рис. 1, добре узгоджуються з моделлю для незворотньої реакції другого порядку за еквімолярного співвідношення реагентів. В таблиці 1 приведено ефективні константи швидкості реакції смоли ЕД-20 із БД. Встановлено, що за досліджуваних умов реакція між вказаними компонентами в присутності 30 % мольн. БТЕАХ за температури 353 К не протікає. Зменшення температури реакції до 343 К може досягатися при використанні 30 % мольн. КОН, але при цьому протікають побічні

реакції, зокрема, гідроліз епоксидних груп, їх полімеризація тощо. Зменшення як температури, так і кількості КОН, досягається у випадку використання каталітичної суміші, що складалася із четвертинної амонієвої солі, зокрема БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 вже за кількості БТЕАХ та КОН всього 5 % мольн. на 1г-екв. епоксидної групи смоли.

Таблиця 1

## Ефективні константи швидкості реакції смоли ЕД-20 із БД

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20	Температура реакції, К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$ , л/(моль·с)
БТЕАХ, 30	353	Реакція не протікає
КОН, 30	343	$12,4 \pm 0,65$
КОН, 20	343	$5,5 \pm 0,63$
КОН, 10	343	$3,2 \pm 0,12$
КОН, 5	343	$1,4 \pm 0,08$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	$10,8 \pm 1,0$
ТБАБ, 5 + КОН (1:1)	343	$5,1 \pm 0,59$
ТМАЙ, 5 + КОН (1:1)	343	$2,2 \pm 0,08$
ЦТМАБ, 5 + КОН (1:1)	343	$3,1 \pm 0,04$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:2)	343	$12,3 \pm 0,78$
БТЕАХ, 5+КОН (1,0:0,5)	343	$7,8 \pm 0,83$

Примітка: співвідношення смола ЕД-20 : БД рівне 1 : 1 молі. БТЕАХ, ТБАБ, ТМАЙ та ЦТМАБ використовували у вигляді 60%-го водного розчину, КОН – у вигляді 40%-го розчину.

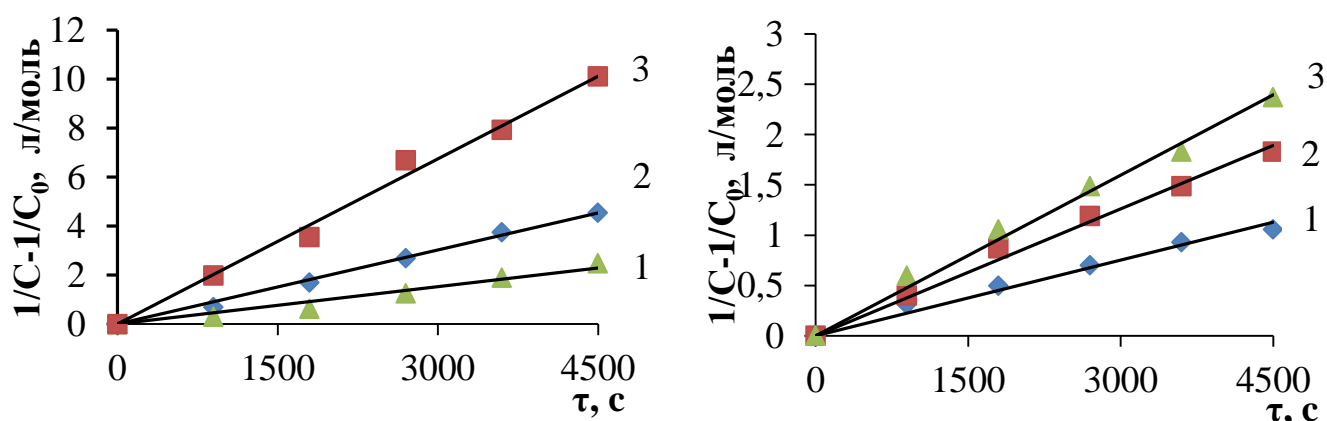


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих для реакції смоли ЕД-20 з БД(а) або з РТНФ (б) за температури: 333 (1), 343 (2) і 353 (3) у середовищі пропан-2-олу при використанні каталізатора БТЕАХ і КОН у кількостях по 5 % мольн. у розрахунку на 1г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20. Співвідношення ЕД-20 : БД рівне 1 : 1 молі.

За рівнянням Арреніуса визначено енергію активації реакції між ЕД-20 та БД або олігоетером РТНФ, яка становить  $73 \pm 3,3$  кДж/моль і  $37 \pm 2,9$  кДж/моль,



відповідно. На основі проведених досліджень обґрунтовано оптимальні умови синтезу олігомерів з первинною гідроксильною та епоксидною групою: температура – 333К, тривалість реакції 25 хв, каталізатор – БТЕАХ+КОН у кількості 5 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи смоли (співвідношення 1:1). Характеристику олігомерів на основі епоксидних смол та діолів подано в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика олігомерів з вільною епоксидною та гідроксильними групами

Вихідна смола	СГГ	Характеристика олігомерів				
		Позначення олігомеру	Mn, г/моль	е. г., %	г. ч., мг КОН/г	Вихід, %
ЕД-24	БД	I	420	11,2	277	98,4
ЕД-20	БД	II	460	8,6	365	97,7
ЕД-24	РТНФ	III	2280	3,3	53	97,5
ЕД-20	РТНФ	IV	2330	1,9	72	96,8

Примітка: Mn - молярна маса, е.г. - вміст епоксидних груп, г.ч - гідроксильне число.

Порядок за каталізатором для двох каталітичних систем (КОН та БТЕАХ+КОН), визначено, використовуючи логарифмічну форму залежності (2) ефективної константи швидкості від концентрації каталізатора (моль/л):

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k + n * \lg C_{\text{кат}} \quad (2)$$

На рис. 2 приведено результати визначення порядку за каталізатором для двох каталітичних систем (КОН та БТЕАХ+КОН) і встановлено, що в обох випадках нахил прямих ліній є близьким до одиниці, тобто порядок за каталізатором дорівнює одиниці. Крім того, константа швидкості каталітичної взаємодії між ЕД-20 та БД, яка визначається за відтинком прямої лінії (при концентрації каталізатора, рівній 1 моль/л) у випадку каталітичної системи БТЕАХ+КОН ( $k=0,0121 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ ), яка була запропонована в даній роботі, є в 7,5 разів більшою, ніж при використанні каталізатора КОН ( $k=0,0016 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ ). Отже, запропонована каталітична система БТЕАХ+КОН є ефективнішою, що дозволяє зменшити температуру процесу при забезпеченні технологічно-належної швидкості реакції.

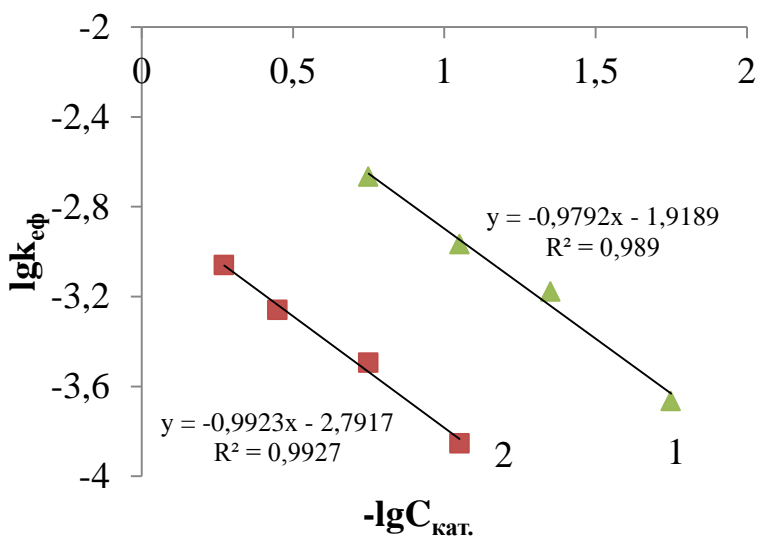
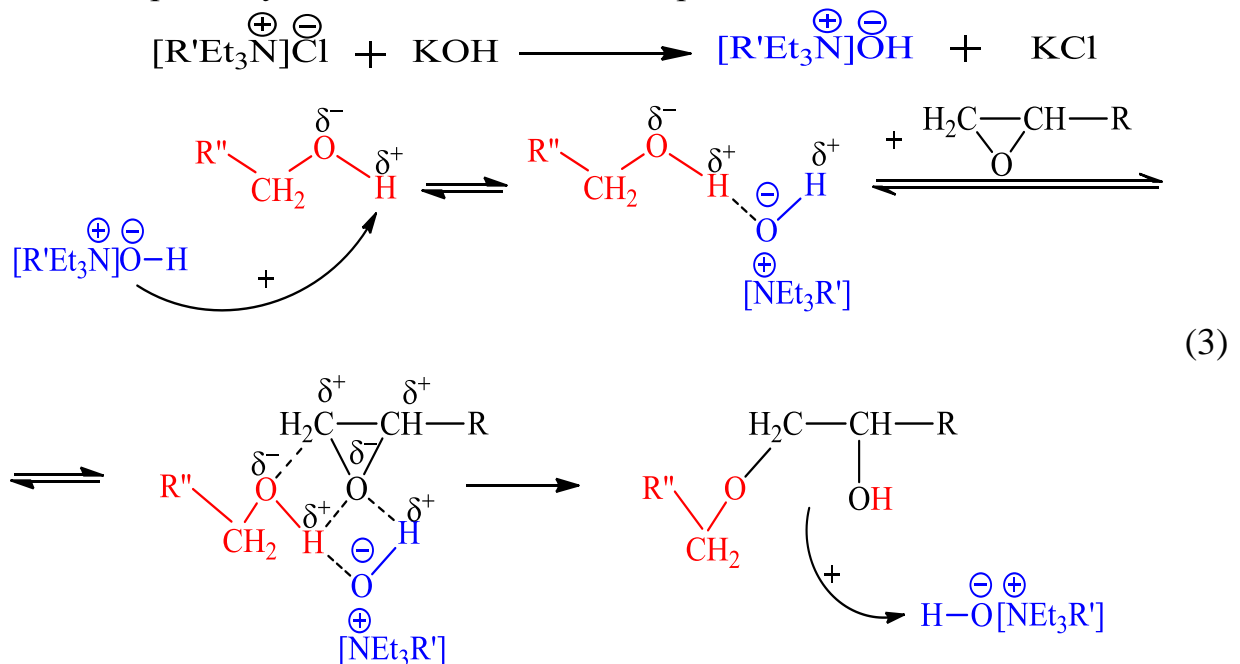


Рис. 2 Визначення порядку реакції за каталізатором та константи швидкості, використовуючи залежність  $\lg k_{\text{еф}}$  від  $\lg C_{\text{кат}}$  для реакції між ЕД-20 та БД (температура – 363 К)

1 – БТЕАХ+КОН;  
2 – КОН.

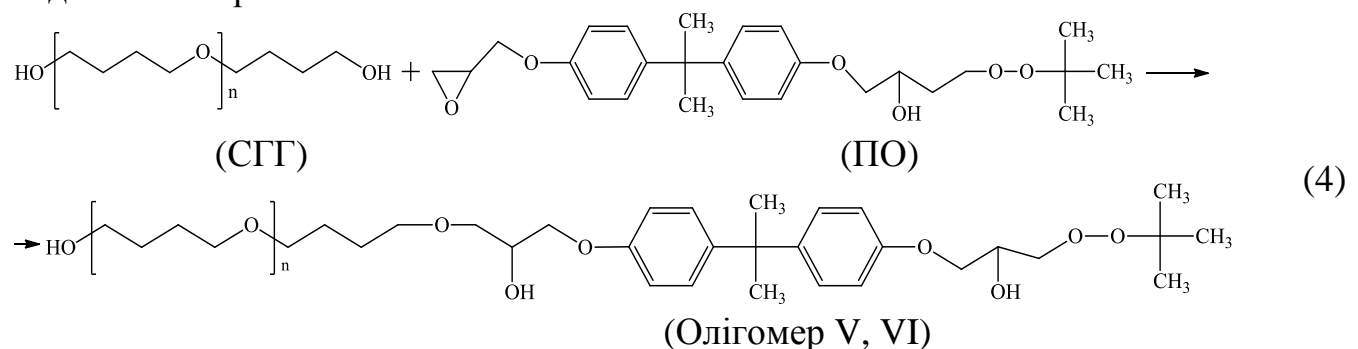
З кінетичних досліджень та на основі даних літератури, враховуючи ймовірні розподіли електронної густини на атомах відповідно до їх електронегативностей, висунуто міркування, що каталізатором реакції між епоксидною смолою і гліколем

не є четвертинна сіль чи гідроксид калію, а власне каталізатором слугує органічний гідроксид, який утворюється при взаємодії четвертинної солі з КОН. Нижче наведено ймовірний механізм реакції між епоксидною смолою та діолом за участю органічного гідроксиду  $[R'Et_3N]^{\oplus}OH^{\ominus}$  як каталізатора :



Органічний гідроксид взаємодіє з молекулою діолу, збільшуючи поляризацію О-Н зв'язку в спиртовому реагенті. Утворений інтермедіант при підході епоксиду дає комплексний перехідний стан на основі водневих зв'язків і донорно-акцепторної взаємодії між атомом вуглецю в епоксидному кільці, який має дефіцит електронної густини, та атомом кисню з неподіленою електронною парою, що має певну надлишкову електронну густину внаслідок поляризації О-Н зв'язку діолу. Надалі тримолекулярний комплекс швидко і незворотно перетворюється в продукт, вивільняючи каталізатор. Очевидно, рівноважні процеси утворення комплексу можна вважати квазістаціонарними, що підтверджується добрим узгодженням експериментальних даних протікання реакції з кінетичною моделлю реакції другого порядку за реагентами та першого порядку за каталізатором.

Синтез олігомерів з вільними *пероксидною та гідроксильними групами* можна подати таким рівнянням:



де  $n=0$  (Олігомер V);

$n=26-28$  (Олігомер VI).

Як каталізатор реакції (4) вивчали БТЕАХ, КОН, ДАБКО та каталітичну суміш, що складалася із БТЕАХ+КОН у мольному співвідношенні 1:1. Встановлено,

що при використанні БТЕАХ, КОН, ДАБКО і каталітичної суміші БТЕАХ+КОН у кількості 20 % мольн. на 1 г-екв епоксидної групи ПО за температури 343 К реакція не протікала. Реакція мала місце при використанні каталітичної суміші БТЕАХ+КОН у кількості 30 % мольн. на 1 г-екв епоксидної групи ПО за температури понад 323 К. Повне розкриття епоксидної групи ПО з приєднанням діолу спостерігається за 25 год. Ефективні константи швидкості реакції між ПО та діолом наведено в табл. 3.

Таблиця 3

## Ефективні константи швидкості реакції ПО із СГГ

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв. епоксидної групи ПО	Температура реакції, К	СГГ	$k_{\text{ef}} \cdot 10^4$ , л/(моль·с)
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	343	БД	$3,4 \pm 0,29$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	333	БД	$1,9 \pm 0,13$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	323	БД	$1,4 \pm 0,09$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	343	РТНФ	$2,6 \pm 0,15$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	333	РТНФ	$2,0 \pm 0,12$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	323	РТНФ	$1,6 \pm 0,11$

Примітка: вміст СГГ складає 1 моль у розрахунку на 1 г-екв. епоксидних груп ПО.

За рівнянням Арреніуса визначено енергію активації реакції між ПО та БД або РТНФ, яка має значення  $46 \pm 2,7$  кДж/моль і  $23 \pm 2,6$  кДж/моль, відповідно. Проведені дослідження дали змогу запропонувати такі умови синтезу олігомерів з первинною гідроксильною та пероксидною групою: температура – 323 К, тривалість реакції 25 год, каталізатор – БТЕАХ+КОН у кількості 30 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи смоли (співвідношення 1:1).

Характеристику олігомерів, які отримані за рівнянням (4) наведено в табл. 4.

Таблиця 4

## Характеристика олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами

Вихідна сполука	СГГ	Характеристика олігомерів				
		Позначення олігомеру	Mn, г/моль	$[O]_{\text{акт.}}$ , %	г. ч., мг КОН/г	Вихід, %
ПО	БД	V	490	1,9	189	92,2
ПО	РТНФ	VI	2370	1,1	82	94,1

Примітка:  $[O]_{\text{акт}}$  – вміст активного кисню.

Узагальнюючи кінетичні дані щодо отриманих параметрів залежності Арреніуса для реакцій взаємодії ЕС або ПО з діолами, встановлено, що в даному випадку спостерігається кінетичний компенсаційний ефект (ККЕ), який відображено на рис. 3.

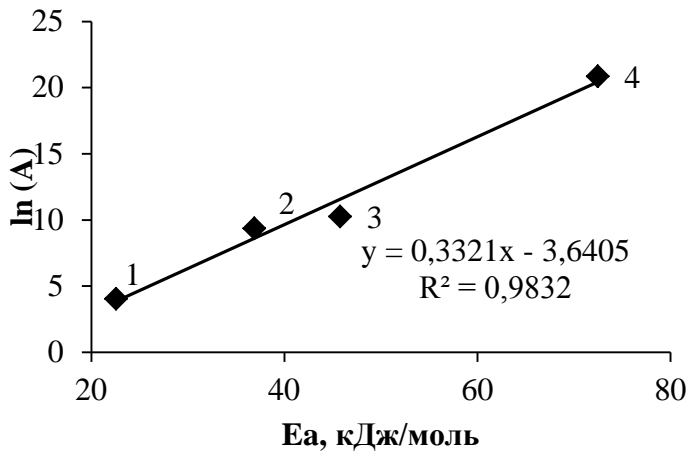
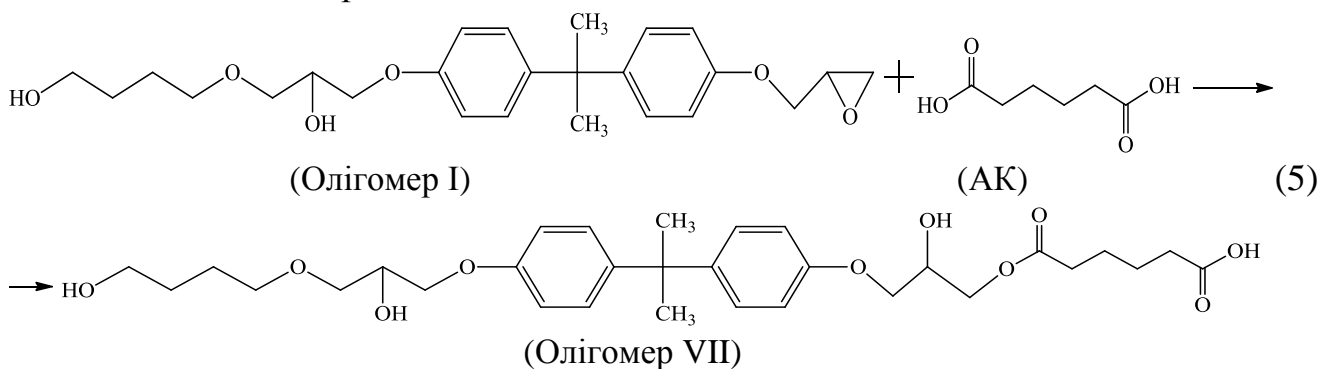


Рис. 3 Кінетичний компенсаційний ефект для реакцій взаємодії ЕС або ПО з діолами при каталізі системою БТЕАХ+КОН за співвідношенням між  $\ln(A)$  від  $E_a$  :

- 1 – РТНФ+ПО;  
 2 – РТНФ+ЕС ;  
 3 – БД +ПО;  
 4 – БД+ЕС.

Виявлений ККЕ свідчить про однотипність реакцій взаємодії для узагальнених даних при зміні реагентів і, очевидно, підтверджує той факт, що вони протікають за однаковим механізмом. Зменшення енергії активації у випадку реакційних систем, до складу яких входить РТНФ (точки 1 та 2) (рис. 3), в порівнянні із системами, де спиртовим реагентом є БД, компенсується зростанням величини предекспоненційного множника, що приводить до однакового порядку швидкості реакції.

Синтез олігомеру з вільними карбоксильною та гідроксильними групами можна подати таким рівнянням:

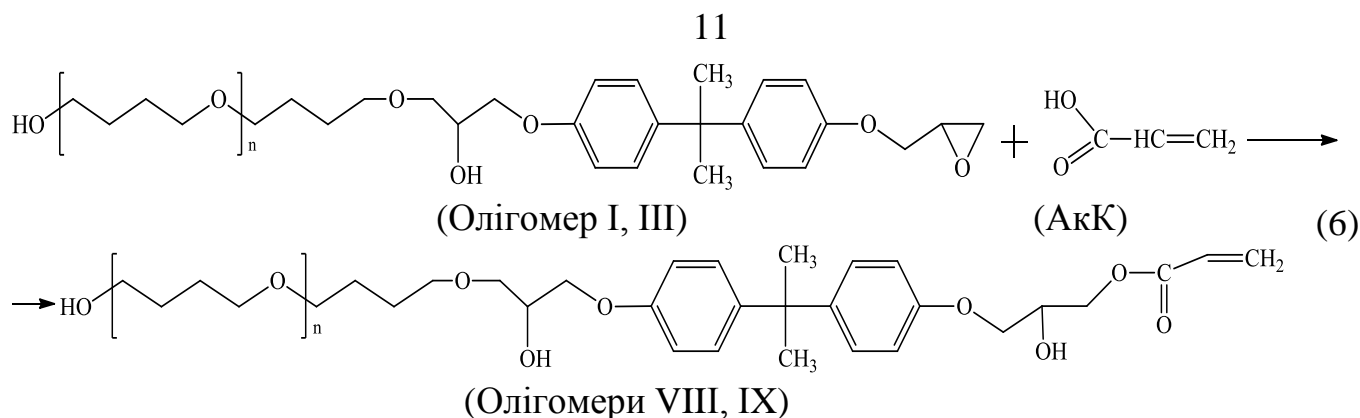


Для такої реакції вивчено як каталізатор БТЕАХ у різних співвідношеннях та вплив температури на швидкість відповідної реакції. Встановлено, що вже у випадку 30 % мольн. за температури 353 К, така реакція протікає із достатньою швидкістю (повне розкриття епоксидних циклів відбувається за 3 год.). Отримані експериментальні результати дали можливість розрахувати ефективні константи швидкостей реакції  $k_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ :  $1,2 \pm 0,09$ ,  $0,7 \pm 0,05$  та  $0,3 \pm 0,03$  за температури 353, 343, 333 К, відповідно.

За рівнянням Арреніуса визначено енергію активації реакції (5), яка становить  $68 \pm 2,7$  кДж/моль. Запропоновано наступні умови синтезу: температура –353 К, тривалість реакції 6 год., каталізатор – БТЕАХ у кількості 30 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи смоли.

Характеристика Олігомеру VII :  $M_n$  – 560 г/моль, к. ч. – 98 мг КОН/г, г. ч. – 373 мг КОН/г, вихід – 96,8 %.

Одержання олігомерів з гідроксильними та акрилатною групами можна показати так:



де  $n = 0$  (Олігомер VIII);  
 $n = 26-28$  (Олігомер IX).

Для розроблення методики синтезу таких олігомерів використано раніше встановлені нами закономірності та дані літератури. Це дозволило запропонувати такі умови синтезу: температура реакції – 373 К; тривалість реакції – 7 год.; каталізатор – ТЕА; кількість каталізатора – 1 % мас. В таблиці 5 наведено характеристику синтезованих олігомерів.

Таблиця 5

Характеристика олігомерів з акриловим фрагментом та гідроксильними групами

Вихідні сполуки	Характеристика олігомерів				
	Позначення олігомеру	Mn, г/моль	Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г продукту	г. ч., мг КОН/г	Вихід, %
Акк+Олігомер-I	VIII	490	16,1	351	98,1
Акк+ Олігомер-III	IX	2350	12,4	84	98,3

### СТРУКТУРА СИНТЕЗОВАНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Присутність в молекулі синтезованих Олігомерів-I-IV епоксидних груп підтверджено валентними коливаннями при 935 см<sup>-1</sup> (для Олігомеру-I,II) і при 930 см<sup>-1</sup> (для Олігомеру-III,IV). У спектрах синтезованих Олігомерів-I-IV, на відміну від вихідної ЕД-24, присутні смуги поглинання при 3379 і 3293 см<sup>-1</sup>, які характерні для валентних коливань гідроксильної групи. Первинні і вторинні гідроксильні групи для Олігомеру-I та Олігомеру-III підтверджено хімічними зсувами протонів при 3,40-4,20 м.ч., епоксидні – 2,75.<sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопічні дослідження дали змогу підтвердити присутність вторинної гідроксильної групи у молекулах синтезованих олігомерів сигналами при 69,16 м.ч. (Олігомер-I), 70,46 м.ч. (Олігомер-III); первинної гідроксильної групи – сигналом при 62,44 м.ч. (Олігомер-I), 62,47 м.ч. (Олігомер-III). В олігомерах I і III присутність епоксидних груп підтверджено сигналами при 50,11-50,13 м.ч.

Присутність у молекулі синтезованих Олігомерів-V і VI -O-O- зв'язків доведено наявністю дублету гем-диметильних коливань при 1395 см<sup>-1</sup> і 1365 см<sup>-1</sup> (Олігомер-V) та 1397 см<sup>-1</sup> і 1365 см<sup>-1</sup> (Олігомер-VI), які відносяться до (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O-групи. У спектрах синтезованих реакційноздатних олігомерів на основі ПО та БД або РТНФ (Олігомер V і VI) відсутня смуга поглинання при 910-940 см<sup>-1</sup>, що вказує на розкриття епоксидного кільця і приєднання до молекули ПО фрагментів молекули БД або РТНФ. Про приєднання молекули БД або РТНФ до ПО і розкриття епоксидного кільця, з утворенням гідроксильної групи, також вказує збільшення

інтенсивності смуги поглинання при 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням гідроксильної групи. Первинні і вторинні гідроксильні групи для Олігомеру-V та Олігомеру-VI підтверджено хімічними зсувами протонів при 3,4-4,3 м.ч та 3,4-4,0 м.ч., відповідно.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопічні дослідження дали змогу підтвердити присутність вторинної гідроксильної групи у молекулах синтезованих олігомерів сигналами при 68,85 м.ч. (Олігомер-V), 70,20 м.ч (Олігомер-VI); первинної гідроксильної групи – сигналом при 63,54 м.ч. (Олігомер-V), 62,72 м.ч. (Олігомер- VI).

У спектрі Олігомеру-VII знайдено валентні коливання при 1725 і 1295  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для карбонільної групи і -С-О в карбоксильній групі, відповідно. Поряд з цим, смуги поглинання, яка відповідає епоксидному кільцю в області 900-950  $\text{cm}^{-1}$ , у спектрі Олігомеру-VII не знайдено. Це вказує на розкриття епоксидного кільця з подальшим приєднанням адипінової кислоти до Олігомеру-I.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопічні дослідження дали змогу підтвердити присутність вторинної гідроксильної групи у молекулі синтезованого олігомеру сигналом при 69,15 м.ч.; первинної гідроксильної групи – сигналом при 62,37 м.ч.; карбоксильної – 177,08 м.ч.

В ІЧ-спектрах олігомерів VIII і IX появляються смуги поглинання при 1723  $\text{cm}^{-1}$  (Олігомер-VIII) і 1728  $\text{cm}^{-1}$  (Олігомер-IX), які характерні для карбонільної групи. Смуги поглинання при 1637  $\text{cm}^{-1}$  (Олігомер-VIII) і 1639  $\text{cm}^{-1}$  (Олігомер-IX) вказують на присутність у молекулі синтезованого олігомеру С=С зв'язку. Присутність гідроксильних груп підтверджено сигналами при 3377 і 3400  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрі цих олігомерів знайдено сигнали при 5.1 м.ч., що характерні для сигналу протонів акрилатної групи. Знайдено сигнали протонів гідроксильної групи при 3,6 та 4,0 м.ч. у спектрі Олігомеру-VIII, а також триплет протонів в області 3,4-3,6 м.ч. (Олігомер-IX). В ЯМР-спектрах вищенаведених олігомерів відсутні сигнали протонів епоксидного кільця, що підтверджує приєднання молекули акрилової кислоти до Олігомеру-I або III.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопічні дослідження дали змогу підтвердити присутність вторинної гідроксильної групи у молекулах синтезованих олігомерів сигналами при 68,81 м.ч. (Олігомер-VIII), 70,24 м.ч (Олігомер-IX); первинної гідроксильної групи – сигналом при 62,77 м.ч. (Олігомер-VIII), 62,79 м.ч. (Олігомер-IX); акрилатного фрагменту – 113,71 м.ч. і 113,64 м.ч., відповідно.

*За результатами хроматографічних досліджень* встановлено, що вміст основної речовини у продукті, виділеному з реакційної суміші, за повним іонним струмом становить не менше ніж 80 %, що проявляється у вигляді піку з часом утримування в межах 5 хв. Піки побічних продуктів для різних олігомерів дещо відрізняються між собою. У всіх виділених продуктах вміст вихідної епоксидної смоли знаходиться в межах 0,6-10 %.

*Для визначення гідроксильного числа у синтезованих олігомерах* були зняті їхні ІЧ-спектри. Для порівняння знімали спектри вихідної смоли ЕД-24, яка не містить у своїй структурі гідроксильних груп, та використаних для модифікування БД і РТНФ. Порівнюючи площі піків БД і досліджуваного олігомеру (наприклад, олігомер VIII) в області 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  (рис 4.), визначено гідроксильне число. Знайдено, що г.ч. у досліджуваних олігомерах знаходиться в межах 53-373 мг КОН/г. Встановлено, що запропонований метод дозволяє встановити г. ч. у синтезованих олігомерах з похибкою не більше 10 %.

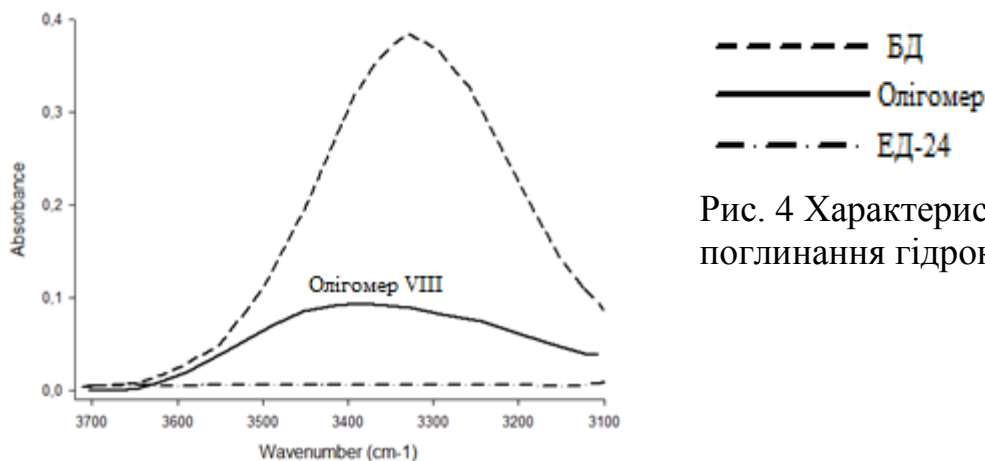
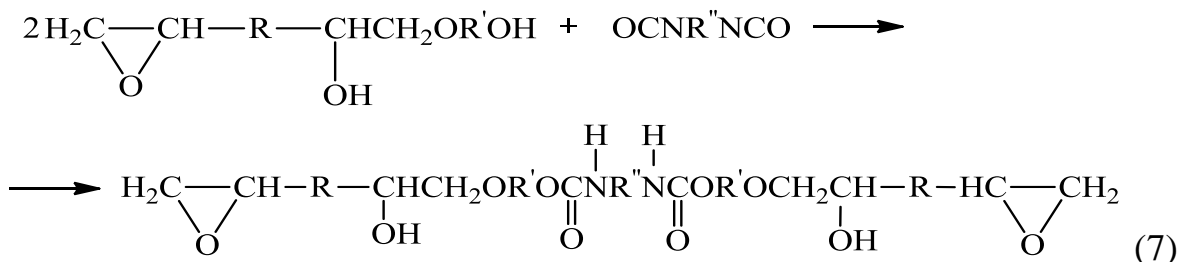


Рис. 4 Характеристичні частоти поглинання гідроксильних груп у зразках

## ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОКСИЛВМІСИХ ОЛІГОМЕРІВ У ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ВИРОБІВ. ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Синтезовані олігомери вивчено при створенні захисних покриттів, бітум-полімерних та гумових сумішей.

Формування полімерних плівок вивчали, виходячи із епоксидної смоли ЕД-20, діізоціанату MDI, синтезованого олігомеру та поліамінного затвердника ТЕТА в два етапи. На першому етапі за кімнатної температури змішували синтезований олігомер з діізоціанатом. При цьому має місце взаємодія вільних первинної гідроксильної групи синтезованого олігомеру з ізоціанатною групою MDI за рівнянням:



Про це вказують результати, наведені на рис. 5.

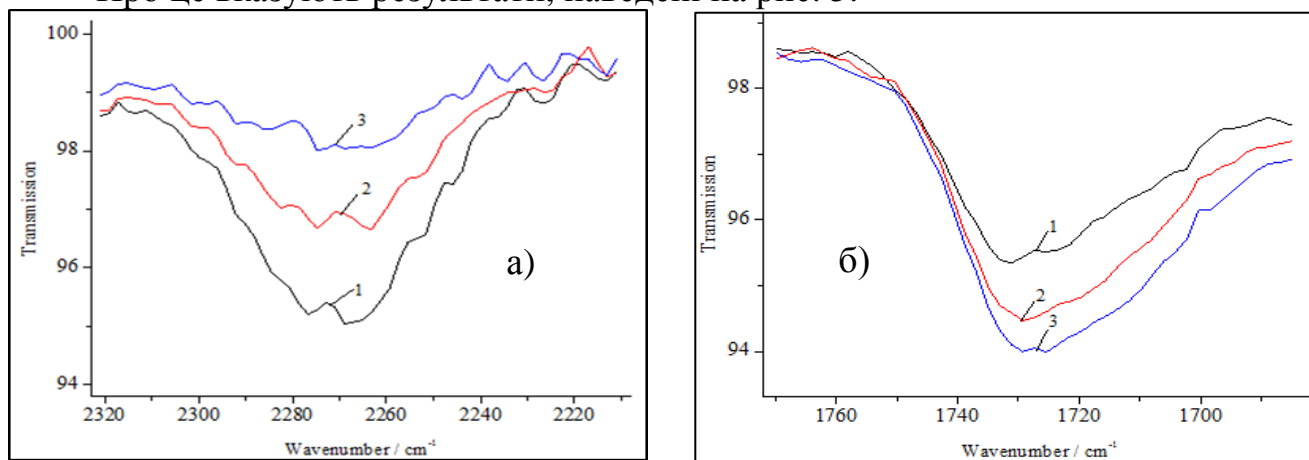


Рис. 5 Інтенсивність смуги поглинання ізоціанатної групи (а) в MDI та карбонільної групи в карбаматах (б) при взаємодії Олігомеру I з MDI впродовж 30 (1), 90 (2) і 150 (3) с за нормальних умов

Утворений за рівнянням (7) продукт містить кінцеві епоксидні групи та уретановий фрагмент. Подальше додавання до утвореного продукту епоксидної смоли та затвердника приводить до утворення зшитої структури. Утворення зшитих полімерних плівок на другому етапі вивчали в дві стадії: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год. а потім – при нагріванні протягом 90 хв. Контроль за процесом структурування проводили внаслідок визначення вмісту гель-фракції та твердості.

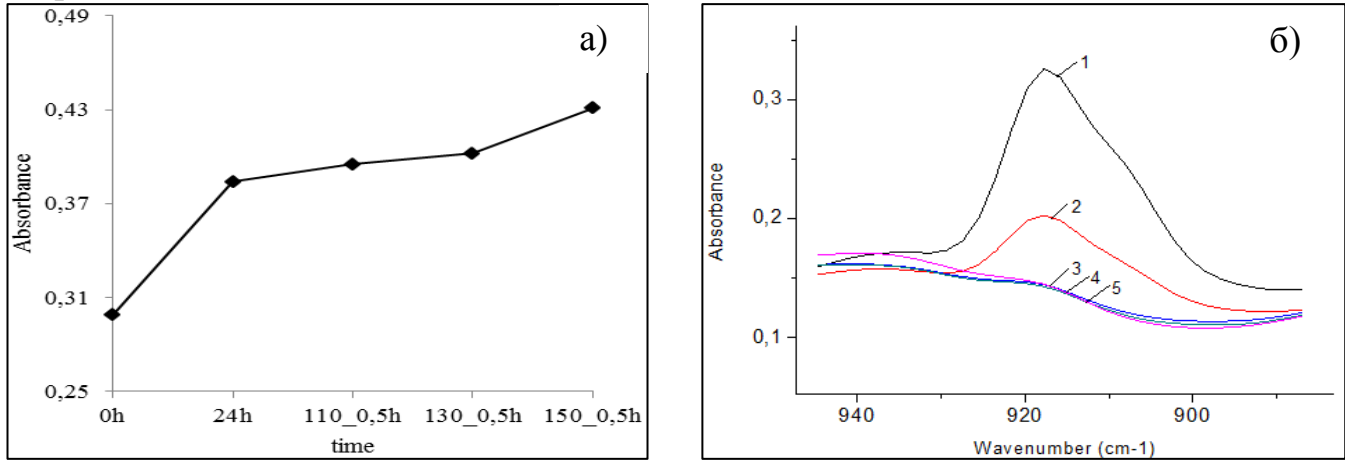


Рис. 6 Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних гідроксильних груп при  $3400\text{ cm}^{-1}$  (а) та інтенсивності смуги поглинання при  $918\text{ cm}^{-1}$  (б), що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця, у процесі структурування при нагріванні за 383 К (30 хв.) (3), 403 К (30 хв.) (4) і 423 К (30 хв.) (5).

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що на другому етапі утворений за рівнянням (7) олігомерний продукт та епоксидна смола ЕД-20 утворюють тривимірну структуру внаслідок взаємодії епоксидних груп з амінними групами затвердника. Про це свідчать дані, наведені на рис. 6.

Утворені плівки характеризуються: твердістю 0,7-0,9 відн. од., вмістом гель-фракції 85-95% (рис. 7.), міцність при ударі складає  $50\text{ Н}\cdot\text{м}$ , а міцність на згин – 1 мм. Синтезовані олігомери в епокси-олігомерних сумішах виконують подвійну роль. З одного боку, вони слугують зв'язуючим між компонентами суміші, зокрема, при перетворенні ізоціанату в уретан, а з іншого боку, виконують роль пластифікатора. Крім того, у порівнянні із сумішшю, в складі якої, замість функційного олігомеру, використовують РТНФ, покриття проявляють покращену хімічну стійкість до агресивних середовищ. Вплив на величину гель-фракції часу структурування та вмісту олігомерного компоненту в епокси-олігомерній суміші на прикладі Олігомеру-І приведено на рис. 8, з якого видно, що збільшення концентрації олігомеру вище 10 % мас. практично не впливає на вміст гель-фракції, а сам процес структурування завершується за 60 хв.

Запропоновані епокси-уретанові суміші можуть знайти застосування як полімерні захисні покриття для металевих поверхонь.



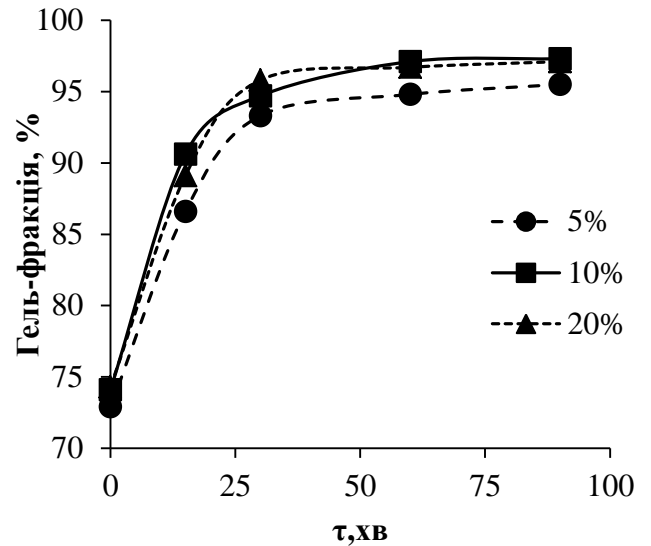
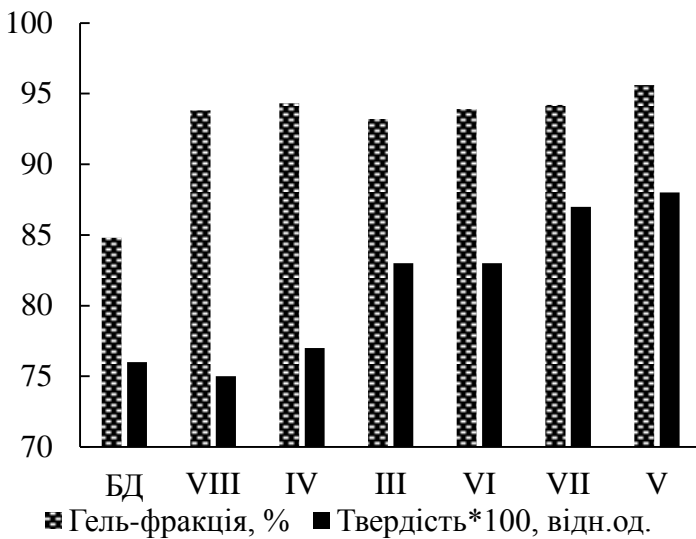


Рис. 7 Гель-фракція та твердість плівок з добавкою 10 % БД або олігомерів до суміші ЕД-20 (85%), та МДІ(5%) ( $T=403\text{K}$ ,  $\tau=1\text{год}$ , затвердник – ТЕТА).

Рис. 8 Вплив на величину гелі-фракції часу структуривання та вмісту Олігомеру-І в епокси-олігомерній суміші ( $T=423\text{K}$ )

Введення в бітум-полімерну суміш (БПС) олігомерного додатку майже не впливає на температуру розм'якшення, підвищує твердість і адгезію таких сумішей (рис. 9), а також незначно зменшує температуру склування та збільшує питому теплоємність БПС. Дуктильність БПС лінійно зменшується із збільшення кількості додатку (рис. 8).

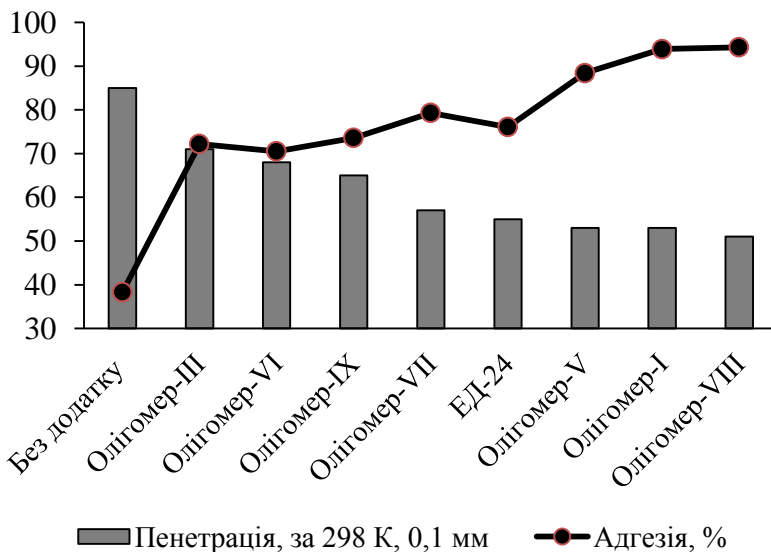


Рис. 9 Зміна пенетрації та адгезії БПС при додаванні 3% мас. олігомеру до БНД 70/100 ( $T=443\text{K}$ ,  $\tau=1\text{год}$ )

Синтезовані олігомери можуть знайти застосування як активні добавки до вулканізаторів при створенні гумових сумішей на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку, для підвищення твердості та стійкості проти стирання таких сумішей.

## ВИСНОВКИ

У роботі вирішено науково-прикладне завдання, а саме, розроблено методики та синтезовано гідроксилвмісні сполуки на основі діанових епоксидних смол і (оліго)діолів та визначено їхні фізико-хімічні характеристики. Перевірено ефективність використання таких сполук у процесах формування захисних покриттів, створення гумових та бітум-полімерних сумішей.

Результати підсумовано у висновках, наведених нижче:

1. Вперше, хімічним модифікуванням діанових епоксидних смол (оліго)діолами, синтезовано олігомери, які в своїй структурі одночасно містять первинну й вторинну гідроксильні та іншу функційну групи, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну та ненасичений акрилатний фрагмент.
2. Встановлено головні закономірності протікання реакції між діановими епоксидними смолами та діолами у присутності різних за природою каталізаторів. Показано, що найефективнішим каталізатором є суміш, яка складалася із бензилтриетиламоній хлориду та гідроксиду калію у кількості по 5 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи вихідної смоли.
3. Структуру синтезованих олігомерів підтверджено хімічними, ІЧ- та ЯМР ( $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ ) – спектроскопічними методами досліджень. Вперше, з використанням ІЧ-спектроскопії, визначено кількість гідроксильних груп у синтезованих олігомерах.
4. З використанням оберненофазової вискоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням, встановлено склад синтезованих олігомерів та показано, що у випадку олігомеру, який містить первинну гідроксильну та епоксидну групи, вміст цільового продукту складає 83 %.
5. Вивчено процес структурування епокси-олігомерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 в присутності синтезованих олігомерів з використанням поліамінного затвердника. Запропоновано порядок введення компонентів епокси-олігомерної суміш. Із застосуванням ІЧ-спектроскопії встановлено хімізм структурування епокси-олігомерних сумішей за участю ізоціанатів та синтезованих олігомерів.
6. Запропоновано використовувати синтезовані олігомери як добавки при формуванні захисних покриттів на основі епокси-олігомерних сумішей, вулканізуючих систем на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку, а також бітум-полімерних сумішей. Показано, що отримані захисні покриття на основі епокси-олігомерних сумішей із додаванням синтезованих олігомерів, мають вищі фізико-механічні властивості і хімічну стійкість у порівнянні із стандартними сумішами. Введення гідроксилвмісних олігомерів у нафтові бітуми (1-3 % мас.) дає можливість практично в двічі підвищити адгезію БПС. У випадку введення функційних олігомерів у вулканізуючу суміш на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку в кількості 2,5-10 % мас. підвищує стійкість проти стирання гумових виробів.

#### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:**

1. Хімічна модифікація епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом / М. М. Братичак, **О. П. Івашків**, О. Т. Астахова // Доповіді НАН України. – 2014. – № 8. – С. 97-102. *(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі олігомеру з гідроксильними та епоксидною групами).*
2. Олігомери з гідроксильними групами на основі епоксидної смоли ЕД-20 / М. М. Братичак, **О. П. Івашків**, О. Т. Астахова [та ін.] // Український хімічний журнал. – 2015. – Т. 81, № 3. – С. 59–63. *(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі гідроксилвмісних олігомерів та обговоренні одержаних результатів).*
3. Хімічне модифікування пероксидної похідної епоксидного олігомеру ЕД-24 1,4-бутандіолом / М. М. Братичак, **О. П. Івашків**, О. Т. Астахова // Доповіді НАН України. – 2015. – № 5. – С. 119–123. *(Особистий внесок здобувача полягає у*

синтезі олігомеру з пероксидною і гідроксильними групами та дослідженні їх в процесах структурування епоксидно-ізоціанатних сумішей).

4. Determination of Hydroxy Groups in the Modified Epoxy Oligomers Using IR-Spectroscopy / **Ostap Ivashkiy**, Piotr Bruzdziak, Olena Shyshchak [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – V.9, № 4. – P. 411–416. (Особистий внесок здобувача полягає у синтезі олігомерів та опрацюванні результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень).

5. Structure and Application of ED-20 Epoxy Resin Hydroxycontaining Derivatives in Bitumen-Polymeric Blends / **Ostap Ivashkiy**, Olena Astakhova, Olena Shyshchak [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – V. 9, № 1. – P. 69–76. (Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні процесів отримання бітум-полімерних сумішей у присутності гідроксильних олігомерів та обговоренні одержаних результатів).

6. Synthesis and Application of Oligomer with Hydroxy Groups Based on Peroxy Derivative of ED-24 Epoxy Resin and PolyTHF-2000 Oligoether / **Ostap Ivashkiy**, Jacek Namiesnik, Olena Astakhova [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – V. 9, № 3. – P. 313–318. (Особистий внесок здобувача полягає у синтезі гідроксильних олігомерів з пероксидними групами та вивчення їх у процесах структурування епоксидно-олігомерних сумішей).

7. Cross-Linking of Epoxy-Isocyanate Blends in the Presence of Epidian-6 Modified by Glycols / Michael Bratychak, **Ostap Ivashkiy**, Piotr Bruzdziak [et al] // POLIMERY – 2016. – Vol. 61, № 5. – P. 316–321. (Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні процесів структурування епоксидно-олігомерних сумішей у присутності гідроксильних олігомерів та обговоренні одержаних результатів).

8. RP-HPLC with Detection by Means of ESI-MS and UV for Identification of Chromatographic Peaks of Some Hydroxy Derivatives of Epoxy Resin / **Ostap Ivashkiy**, Pavel Kubica, Igor Polyuzhyn [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10, № 2. – P. 141–149. (Особистий внесок здобувача полягає у синтезі олігомерів та опрацюванні результатів хроматографічних досліджень).

9. Пат. UA 103006, C08G 59/00. Спосіб одержання олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами / Братичак М.М., **Івашків О.П.**, Астахова О.Т., Присяжний Ю.В.; Національний університет “Львівська політехніка”. – № u 2015 05910; заявл. 15.06.15; опубл. 25.11.15, бюл. № 22 (Особистий внесок здобувача полягає у синтезі олігомерів та написанні патенту).

10. Бітум-полімерні суміші на основі гідроксильної епоксидної смоли ED-20 / **О. Івашків** // 71-та студ. наук.-техн. конф., жовтень-листопад, 2013 р. : збірн. тез доп. – Л., 2013. – С. 235.

11. Хімічна модифікація епоксидної смоли ED-24 1,4-бутандіолом / **Остап Івашків**, Богдана Башта // Львівські хімічні читання – 2013: XIV наук. конф., 26-29 травня 2013 р. : зб. наук. праць. – Л., 2013. – С. 021.

12. Chemical Modification of Epoxy Resins by Diatomic Alcohols / M. Bratychak, **О. Івашків**, В. Bashta // 3rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 1-4 September, 2013. – Tbilisi, Georgia, 2013. – P. 15.

13. Гідроксильні епоксидних смол з первинною гідроксильною групою та бітум-полімерні суміші за їх участю / **О. Івашків**, А. Шарко // “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-7) : VII Міжнар. наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р. – Львів, 2014. – С. 177.

14. Oligomers Based on Epoxy Resins and Oligodiols / **O. Ivashkiv**, O. Astakhova, M. Bratychak // Polymers of Special Applications: Materials VIII Ukrainian-Polish Conference, 01-04 October, 2014. – Bukovel, Ukraine, 2014. – P. 62.
15. Synthesis and Properties of Reactive Oligomers Based on a Peroxy Derivative of an Epoxy Resin and 1,4-Butanediol / Witold Brostow, Olena Astakhova, **Ostap Ivashkiv** [et al] // POLYCHAR 23: 23rd World Forum on Advanced Materials, Lincoln, Nebraska, USA, May 11-15, 2015. – Lincoln, 2015. – P. 113.
16. Oligomers with Primary Hydroxy Groups Based on Epoxy Resins / Olena Astakhova, **Ostap Ivashkiv** // 4rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 1-4 July, 2015. – Batumi, Georgia, 2015. – P. 14.
17. Синтез та властивості пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24, модифікованої Poly THF-2000 / **О. П. Івашків**, О. Т. Астахова, М. М. Братичак. // Хімія та сучасні технології : VII Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 161.
18. Бітум-полімерні суміші за участю функціонального олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами / **Івашків О. П.**, Верхоляк Х. Р. // XIII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з між нар. участю, 19-21 травня 2015 р. Дніпропетровськ : матер. конф.–Дніпропетровськ, 2015. – С. 59.
19. Oligomers with Carboxy and Hydroxy Groups Based on Epoxy Resins / Michael Bratychak, **Ostap Ivashkiv**, Olena Astakhova [et al] // 58 Zjazd Naukowy PTChem, Gdańsk, Polska, 21-25 września 2015. – Gdańsk, Polska, 2015. – P. 176.
20. Реакційноздатний олігомер на основі гідроксилпохідної епоксидної смоли та акрилової кислоти / **Івашків О. П.**, Астахова О. Т., Братичак М. М. // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (АРСТОС2) : II Міжнар. наук. конф., 5-7 листопада 2015 р. : матер. конф. – Львів , 2015. – С. 75.
21. Гідроксилвмісні олігомери як модифікатори нафтових бітумів / **О.П. Івашків**, Й. Гапонюк, М.М. Братичак, Т.Г. Зробок. // Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг: Монографія – К.: ТОВ “НВФ”Славутич-Дельфін”, 2016. – С. 131-137.
22. Синтез та застосування гідроксил-акрилових олігомерів / **О. Івашків**, П. Бруздзяк, Я. Намєсник, О. Астахова, М. Братичак // “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-8) : VIII Міжнар. наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р. – Львів, 2016. – С. 165.

### АНОТАЦІЯ

**Івашків О. П. Хімічне модифікування епоксидних смол (оліго)діолами** – 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, 2016.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей синтезу на основі епоксидних смол функційних гідроксилвмісних олігомерів, які містять у своїй структурі первинну й вторинні гідроксильні та іншу функційну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну, акриловий фрагмент. Як вихідні речовини використовували епоксидні смоли ЕД-20 і ЕД-24, 1,4-бутандіол, політетрагідрофуран, пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-24, адипінову і акрилову кислоти. Як каталізатори вивчені 1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан та гідроксид

калію (KOH), триетиламін, а також четвертинні амонієві солі, зокрема, бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ) та каталітичну суміш, що складалася з четвертинної амонієвої солі та KOH. Розраховані ефективні константи швидкості реакції та енергії активації для синтезу кожного олігомеру. Запропоновані механізми протікання реакції з використанням як моделі реакції “діол – епоксидна смола” в присутності каталітичної суміші, що складається з гідроксиду калію й бензилтриетиламоній хлориду. Структура синтезованих олігомерів підтверджена хімічними та спектроскопічними методами аналізу. Склад олігомерів встановлений із використанням оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії. Вивчена термічна стійкість отриманих продуктів та їх структуруючі властивості. ІЧ спектроскопічними дослідженнями встановлений хімізм процесу формування епоксидно-олігомерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та 4,4'-дифенілметандіізоціанату у присутності синтезованих олігомерів. Показано, що синтезовані олігомери можна використовувати як добавки при створенні захисних покриттів, бітум-полімерних сумішей та сумішей на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку з метою підвищення їхніх експлуатаційних характеристик.

**Ключові слова:** гідроксилвмісний олігомер, епоксидна смола, діол, пероксидна похідна епоксидної смоли, акрилова кислота, адипінова кислота, бензилтриетиламоній хлорид, гідроксид калію, епоксидно-олігомерні суміші, бітум-полімерні суміші, гумові суміші.

#### АННОТАЦІЯ

**Ивашкив О. П. Химическое модифицирование эпоксидных смол (олиго)диолами.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Национальный университет «Львівська політехніка» МОН України, Львов, 2016.

Диссертация посвящена установлению закономерностей синтеза на основе эпоксидных смол гидроксилсодержащих функциональных олигомеров, в структуре которых присутствуют первичная и вторичные гидроксильные, а также иная функциональная группа, в частности, эпоксидная, пероксидная, карбоксильная, акриловый фрагмент. В качестве исходных веществ были использованы эпоксидные смолы ЭД-20 и ЭД-24, 1,4-бутандиол, политетрагидрофуран, пероксидная производная эпоксидной смолы ЭД-24, адипиновая и акриловая кислоты. В качестве катализаторов исследованы 1,4-дiazобикарбондигидрооктан, гидроксид калия (KOH), четвертичные аммониевые соли, а также каталитическая система, состоящая из бензилтриэтиламоний хлорида (БТЭАХ) и гидроксида калия. Синтезированы 9 новых гидроксилсодержащих производных эпоксидных олигомеров. Рассчитаны эффективные константы скорости реакции и энергии активации для синтеза каждого олигомера. Предложены механизмы протекания реакции, с использованием в качестве модели реакции «эпоксидная смола – диол», в присутствии каталитической смеси, состоящей из гидроксида калия и бензилтриэтиламоний хлорида. Структура синтезированных олигомеров подтверждена химическими, спектроскопическими методами анализа, состав олигомерной смеси установлен с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографией. 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 диизоцианата в присутствии синтезированных олигомеров. В случае использования гидроксил-эпоксидного олигомера образуется пространственно-сшитая структура, в которой модифицированный гидроксилсодержащий олигомер входит в структуру сшитой диановой эпоксидной смолы ЭД-20 с уретановыми связями. Показано, что синтезированные олигомеры можно использовать в качестве добавок при создании защитных покрытий, битум-полимерных и резиновых смесей для повышения их эксплуатационных характеристик. Для полимерных пленок, полученных с использованием синтезированных олигомеров, определены физико-механические и вязкостно-эластичные свойства и химическая стабильность. Для битум-полимерных и резиновых смесей, в которых в качестве полимерного компонента использованы гидроксилсодержащие олигомеры, определены основные эксплуатационные и теплофизические показатели.

**Ключевые слова:** гидроксилсодержащий олигомер, эпоксидная смола, диол, пероксидная производная эпоксидной смолы, акриловая кислота, адипиновая кислота, бензилтриэтиламмоний хлорид, гидроксид калия, эпокси-олигомерные смеси, битум-полимерные смеси, резиновые смеси.

#### SUMMARY

Ivashkiv O.P. Chemical modification of epoxy resins by (oligo)diols.– On the rights of manuscripts.

Thesis for PhD degree in Chemical Sciences, speciality 02.00.06 – Chemistry of macromolecular compounds. – Lviv Polytechnic National University MES of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is devoted to investigation of basic regularities of functional hydroxy-containing oligomers synthesis based on epoxy resins. The oligomers include in their structure primary and secondary hydroxy groups, as well as epoxy, peroxy, carboxy groups or acrylic fragment. ED-24 and ED-20 epoxy resins, 1,4-butanediol, polytetrahydrofuran, peroxy derivative of ED-24 epoxy resin, adipic and acrylic acids were used as initial agents. 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octane, potassium hydroxide (KOH), benzyltriethylammonium chloride (BTEACH), BTEACH+KOH catalytic mixture and triethyleneamine have been used as catalysts. Nine new functional hydroxyl-containing oligomers were synthesized. The effective rate constants and the activation energies of all new oligomers were calculated. The reaction mechanism was proposed, using the reaction "diol– epoxy resin" as a model in the presence of catalyst mixture consisting of potassium hydroxide and benzyltriethylammonium chloride. The structure of the synthesized oligomers was confirmed by chemical methods of analysis, spectroscopy and high-performance liquid chromatography. The thermal stability of the final products and their cross-linking properties were studied. By means of IR spectroscopy the chemistry of epoxy-oligomeric compounds formation based on ED-20 epoxy resin and MDI in the presence of synthesized oligomers was determined. It was shown that the synthesized oligomers can be used as additives while the production of protective coatings, rubber and bitumen-polymer blends to improve their operational characteristics.

**Keywords:** hydroxy-containing oligomer, epoxy resin, diol, peroxy derivative of epoxy resin, acrylic acid, adipic acid, benzyltriethylammonium chloride, potassium hydroxide, epoxy-oligomeric blends, bitumen-polymer blends, rubber mixtures.