

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

Івашків Остап Петрович

УДК 678.699+66.091.3

ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ
(ОЛІГО)ДІОЛАМИ

Спеціальність **02.00.06** – Хімія високомолекулярних сполук

дисертація

на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник
доктор хімічних наук,
професор, заслужений діяч
науки і техніки України
Братичак М. М.

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

/О. Г. Будішевська/



ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ДОСЯГНЕННЯ В ОБЛАСТІ СИНТЕЗУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ І ОЛІГОМЕРІВ З ГІДРОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ	14
1.1. Синтез полімерів (олігомерів) з кінцевими гідроксильними групами.	15
1.1.1. Синтез іонною полімеризацією епоксидів.....	15
1.1.2. Синтез на основі тетрагідрофурану.....	17
1.1.3. Синтез на основі вінілових і дієнових мономерів.....	18
1.1.4. Синтез з використанням радикальних ініціаторів пероксидного або азодинітрильного типів.....	18
1.1.5. Синтез поліконденсацією двохосновних кислот з гліколями.....	20
1.1.6. Синтез полісилоксандіолів.....	21
1.2. Синтез реакційноздатних олігомерів з гідроксильними групами на основі епоксидних смол.....	22
1.2.1. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол гідропероксидами та функційними пероксидами.....	23
1.2.2. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол органічними кислотами.....	28
1.2.3. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол спиртами.....	32
1.2.4. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол фенолами.....	35
1.2.5. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол флуоровмісними спиртами.....	36
1.3. Модифікування епоксидних смол ізоціанатами.....	38
1.4. Обґрунтування мети та постановка задачі досліджень.....	40

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	42
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	42
2.2. Методики проведення аналізів.....	44
2.3. Методики проведення кінетичних досліджень.....	48
2.3.1. Методика вивчення кінетики реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та БД.....	48
2.3.2. Методика вивчення кінетики реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та Poly THF-2000.....	49
2.3.3. Методика вивчення кінетики реакції між пероксидним олігомером (ПО) та БД (або РТНФ).....	50
2.3.4. Методика вивчення впливу тривалості реакції між ПО та БД (РТНФ). ..	50
2.3.5. Методика вивчення кінетики реакції між гідроксилпохідною епоксидної смоли (Олігомер I) та адипіною кислотою.....	50
2.3.6. Методика вивчення впливу тривалості реакції між Олігомером I та АК.....	51
2.3.7. Методика вивчення впливу тривалості реакції між Олігомерами I і III та акриловою кислотою	52
2.4. Методики синтезу олігомерів.....	52
2.4.1. Синтез олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами (Олігомери I-IV).....	52
2.4.2. Синтез олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами (Олігомери V-VI).....	53
2.4.3. Синтез олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами (Олігомер VII).....	54
2.4.4. Синтез олігомерів з фрагментом акрилової кислоти та гідроксильними групами (Олігомери VII-IX).....	54
2.5. Методика дослідження структурування епокси-олігомериних сумішей у присутності синтезованих функційних олігомерів та MDI. ..	55
2.6. Методика приготування бітум-полімерних сумішей.....	55

РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ФУНКЦІЙНИХ	
ОЛІОМЕРІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА ДІОЛІВ.....	56
3.1. Закономірності одержання функційних олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами.....	57
3.1.1 Вплив природи та кількості каталізатора на протікання реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та СГГ.....	57
3.1.2. Вплив температури на протікання реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та СГГ.....	62
3.1.3. Механізм взаємодії епоксидної смоли з гліколями в присутності каталітичної системи четвертинна амонієва сіль + гідроксид калію...	66
3.1.4. Синтез олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами.....	68
3.2. Закономірності одержання функційних олігомерів з вільними пероксидною та гідроксильними групами.....	69
3.2.1. Вплив природи та кількості каталізатора на протікання реакції між ПО та СГГ.....	70
3.2.2. Вплив температури та тривалості на протікання реакції між ПО та СГГ.....	72
3.2.3. Синтез олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами.....	77
3.3. Закономірності одержання олігомерів з карбоксильною та гідроксильними групами.....	78
3.3.1. Вплив природи та кількості каталізатора на протікання реакції між Олігомером-I та АК.....	79
3.3.2. Вплив температури та тривалості на протікання реакції між Олігомером-I та АК.....	80
3.3.3. Синтез олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами.....	83
3.4. Закономірності одержання функційних олігомерів з вільними гідроксильними групами та акрилатним фрагментом.....	84
РОЗДІЛ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІЙНИХ	
ПОХІДНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ.....	88
4.1. ІЧ-спектроскопічні дослідження синтезованих олігомерів.....	88

	5
4.2. ЯМР-спектроскопічні дослідження синтезованих олігомерів.....	91
4.2.1. ¹ H ЯМР-спектроскопічні дослідження.....	91
4.2.2. ¹³ C ЯМР-спектроскопічні дослідження.....	93
4.3. Визначення вмісту гідроксильних груп в синтезованих олігомерах...	94
4.4. Хроматографічні дослідження синтезованих олігомерів.....	101
4.5. Термічна стабільність синтезованих олігомерів.....	119
РОЗДІЛ 5. ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОКСИЛВМІСЯНИХ ОЛІГОМЕРІВ В ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ВИРОБІВ. ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ.....	121
5.1. Захисні покриття на основі епоксидно-олігомерних сумішей.....	121
5.1.1. Формування виробів на основі епоксидно-олігомерних сумішей в присутності олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами...	122
5.1.2. Формування виробів на основі епоксидно-олігомерних сумішей в присутності олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами.	129
5.1.3. Формування виробів на основі епоксидно-олігомерних сумішей в присутності олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами.	136
5.1.4. Формування виробів на основі епоксидно-олігомерних сумішей в присутності олігомеру з акриловим фрагментом та гідроксильними групами.....	138
5.1.5. Фізико-механічні властивості та хімічна стійкість плівок на основі епоксидно-олігомерних сумішей.....	142
5.2. Модифікування бітумів.....	144
5.3. Модифікування вулканізаторів на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку.....	154
ВИСНОВКИ.....	159
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	161
ДОДАТОК.....	185

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АК	адипінова кислота
АкК	акрилова кислота
БД	1,4-бутандіол
БДМА	бензилдиметиламін
БПС	бітум-полімерна суміш
БТЕАХ	бензилтриетиламоній хлорид
Г	вміст гель-фракції, %
г. г.	гідроксильні групи
ГПТБ	гідропероксид трет-бутилу
г. ч.	вміст гідроксильних груп (гідроксильне число), мг КОН / г
ДАБКО	1,4 –діазобіцикло [2,2,2]октан
ДГЕДФП	дигліциділовий етер діоксидифенілпропану
ДСК	диференційна скануючи калориметрія
Е_{акт.}	ефективна енергія активації, кДж/моль
ЕД-20,	епоксидна діанова смола з епоксидним числом 20 та 24 %,
ЕД-24	відповідно
е. г.	вміст епоксидних груп, %
К_{еф.}	ефективна константа швидкості реакції, л/(моль·с)
MDI	4,4'-дифенілметандіізоціанат
Mn	числова молекулярна маса, г/моль
[O]_{акт.}	вміст активного кисню, %
ОФ-ВЕРХ	обернено-фазова високоефективна рідинна хроматографія
РТНФ	олігоетер Poly THF 2000 (політетрагідрофуран)
ПЕПА	поліетиленполіамін
ПО	пероксидний олігомер
[C_{еп.гр.}]	концентрація епоксидних груп, моль/л
[C_{карб.гр.}]	концентрація карбоксильних груп, моль/л
СГГ	сполука з гідроксильними групами
Т	твердість, відносні одиниці

ТБАБ	тетрабутиламоній бромід
ТГА	термогравіметричний аналіз
ТГМ-3	олігоестеракрилат
ТЕА	триетиламін
ТЕТА	триетилтетраамін
ТМАЙ	тетраметиламоній йодид
ЦТЕАБ	цетилтриетиламоній бромід

ВСТУП

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 області їхнього застосування, так і суміщувати їх з різними за природою полімерами. В останні роки, з метою розширення області 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 областей 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 створення на основі епоксидів олігомерів, 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. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень, що проводяться за тематикою кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету "Львівська політехніка", зокрема, держбюджетних тем: "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 епоксидно-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 епоксидно-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 епоксидно-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, пенетрації, 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;

- запропоновано, з використанням ІЧ-спектроскопії, визначати у синтезованих олігомерах вміст гідроксильних груп;
- 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 для отримання захисних покриттів по металу з покращеними фізико-механічними властивостями. 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 епоксидно-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 фахових виданнях України (в т.ч. 4 – у виданнях, що входять у наукометричні бази), 1 стаття – у провідному закордонному науковому виданні, що входить у наукометричні бази, 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.

РОЗДІЛ 1

ДОСЯГНЕННЯ В ОБЛАСТІ СИНТЕЗУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ І ОЛІГОМЕРІВ З ГІДРОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ

У наш час хімія реакційноздатних полімерів (олігомерів) з кінцевими функційними групами розвивається швидкими темпами. Це пов'язано із перспективністю використання таких сполук у різних галузях промисловості. Застосування високомолекулярних сполук із різними функційними групами дає можливість створення на їхній основі виробів складної конфігурації без значних усадок та із заданими властивостями з використанням литтєвої технології, що передбачає застосування низьких температур та тисків. Наявність у структурі полімеру (олігомеру) функційної групи дозволяє суміщати різні за природою високомолекулярні сполуки і, тим самим, регулювати властивості утвореного виробу. Важливим є й екологічний аспект виробництва реакційноздатних олігомерів з кінцевими функційними групами – відсутність забруднень довкілля, оскільки вони характеризуються низькою леткістю, а процеси їх одержання не вимагають застосування трудомістких операцій та складного апаратурного оформлення.

Із усіх відомих полімерів (олігомерів) з функційними групами на особливу увагу заслуговують продукти, в структурі яких містяться гідроксильні групи. Наявність у молекулі олігомеру гідроксильної групи дозволяє за їх участю створювати низку поліуретанових матеріалів [1-10], перетворюючи –ОН групи в ізоціанатні [11-13], хлорангідридні [14], епоксидні [15], аміногрупи [16] тощо. Водночас, аналіз джерел літератури [17, 18] показує, що олігомери з кінцевими гідроксильними групами синтезують, в основному, з метою отримання сировини (поліетерполіолів або поліестерполіолів) для виробництва поліуретанових матеріалів.

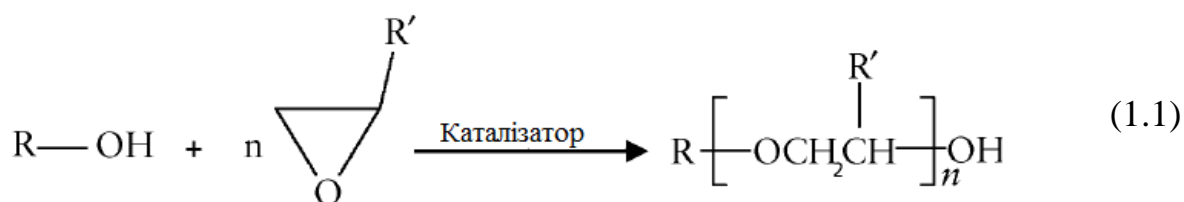
З іншого боку, олігомери з гідроксильними групами можна синтезувати хімічним модифікуванням епоксидних смол різними класами речовин – спиртами, фенолами, ангідридами кислот, кислотами, ізоціанатами,

елементорганічними сполуками тощо [81-87]. Додаткове введення в структуру епоксидної смоли молекул таких речовин, з утворенням гідроксильних груп, покращує експлуатаційні властивості виробів на їх основі [81-85].

Нижче розглянуто останні досягнення в галузі синтезу та застосування полімерів (олігомерів) з гідроксильними групами.

1.1 Синтез полімерів (олігомерів) з кінцевими гідроксильними групами

1.1.1. Синтез іонною полімеризацією епоксидів. Синтез олігомерів з кінцевими гідроксильними групами полімеризацією алкіленоксидів, ініційовану сполуками, що містять гідроксильну групу, можна описати таким чином [19-21]:



де R, R' – алкільні залишки.

Як каталізатори реакції (1.1) використовують:

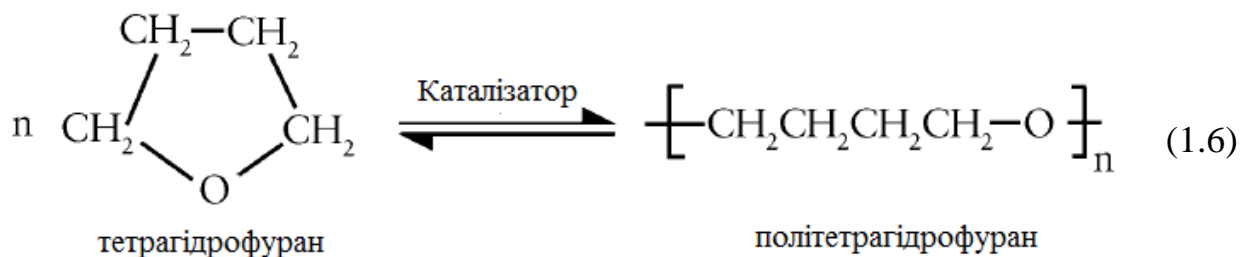
- аніонні каталізатори: NaOH, KOH, CsOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, кальцію нафтенати [22-26];
- катіонні каталізатори: BF₃, PF₅, SbF₅, HPF₆, HSbF₆, CF₃SO₃H, Al(CF₃SO₃)₃ тощо [27-29];
- координаційні каталізатори: Al(OR)₃, Zn(OR)₂, Ti(OR)₄, Zn₃[Co(CN)₆]₃ [30-35].

Для синтезу поліетерполіолів з великою молекулярною масою в промисловості як каталізатори найчастіше використовують калію гідроксид (KOH) [36-38] і, так звані, DMC-каталізатори (Double Metal Cyanide Catalysts) на основі нестехіометричних комплексів – Zn₃[Co(CN)₆]₃*ZnCl₂*yLigand*zH₂O [39-41]. Як ліганди застосовують: диметиллові етери етиленгліколю та диетиленгліколю, 1,4-діоксан, диметилсульфоксид, N-метилпіролідон тощо.

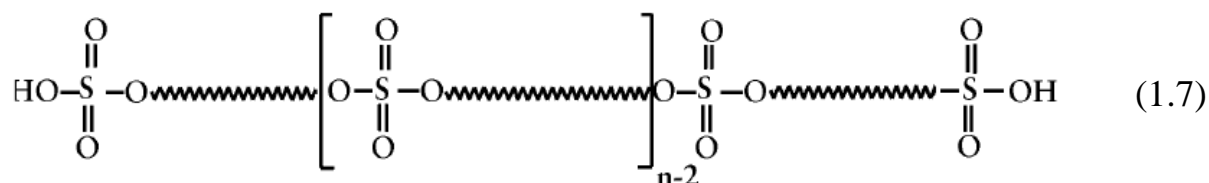
У випадку використання ініціаторів з більшою кількістю функційних груп – тетра-, пентаолів, утворюватимуться відповідні поліетери з кінцевими гідроксильними групами.

Отримані за рівняннями (1.1–1.5) сполуки з гідроксильними групами характеризуються молекулярною масою 2000-6500 г/моль та функціональністю 2-3 гідроксильні групи на молекулу. Такі сполуки використовуються при виробництві еластичних поліуретанів [2-4].

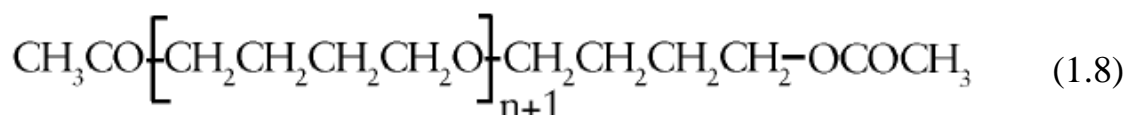
1.1.2. Синтез на основі тетрагідрофурану. Олігомери з кінцевими гідроксильними групами також отримують катіонною полімеризацією тетрагідрофурану [50, 51]:



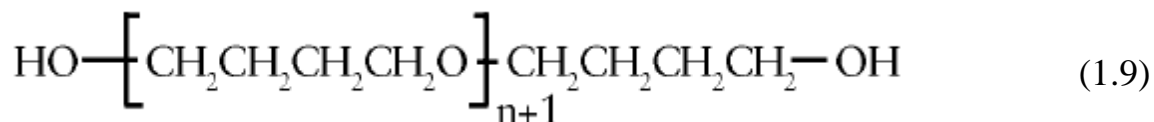
Каталізаторами реакції (1.6) можуть слугувати кислоти Льюїса та Бренстеда-Лоурі. Наприклад, за використання як каталізатора фторсульфонової кислоти (HFSO_3) за температури 263-308 К можна отримати політетрагідрофуран з малою молекулярною масою [52]. Його структурна формула наведена нижче:



У праці [53] показано, що у випадку використання суміші ацетангідриду з HSbF_6 утворюється сполука такої структури:



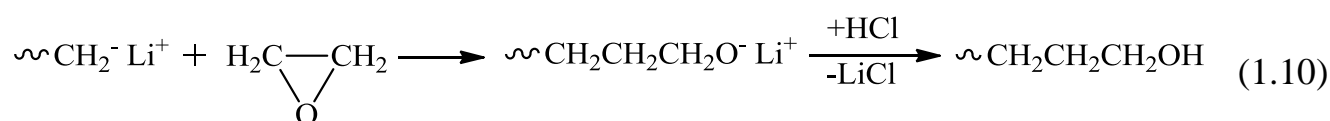
А при гідролізі (алкоголізі) сполуки (1.8), з використанням каталізатора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, утворюється α,ω -гідроксителехелатний політетрагідрофуран:



Тобто, залежно від вибраних ініціатора та каталізатора можна отримувати політетрагідрофуран найрізноманітніших структури і молекулярної маси.

Відповідні олігомери характеризуються молекулярною масою 600-2500 г/моль та функціональністю 2 гідроксильні групи на молекулу. Такі сполуки використовуються при виробництві еластичних поліуретанів [4].

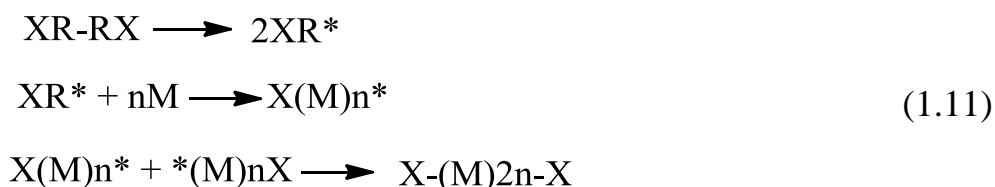
1.1.3. Синтез на основі вінілових і дієнових мономерів. Для синтезу олігомерів з кінцевими гідроксильними групами також використовують метод аніонної олігомеризації вінілових і дієнових мономерів під дією лужних металів та їх алкілпохідних [54]. Синтез здійснюють в аліфатичному або ароматичному розчиннику за температури 263...273 К. Отриманий на першій стадії металорганічний олігомер обробляють алкіленоксидом або киснем (рівняння реакції 1.10). Для виділення гідроксилвмісного олігомеру синтезований алкогольят підкислюють:



Отриманий за рівнянням (1.10) олігомер містить кінцеві гідроксильні групи та характеризується молекулярною масою > 600 г/моль. Як мономери використовують стирол, дивінілбензол тощо. Такі сполуки знаходять застосування як компоненти жорстких поліуретанових матеріалів [2-4].

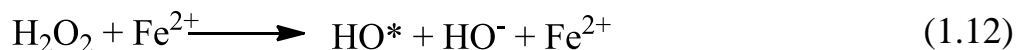
1.1.4. Синтез з використанням радикальних ініціаторів пероксидного або азодинітрильного типів. Реакційноздатні гідроксилвмісні олігомери також

отримують методом ланцюгової олігомеризації за наявності функційних радикальних ініціаторів пероксидного або азодинітрильного типів. Перевагою такого методу є можливість синтезу олігомерів за радикальним механізмом однією стадією, оскільки ініціатори містять функційні групи [55,56]:



де R – алкільний залишок, X – функційна група.

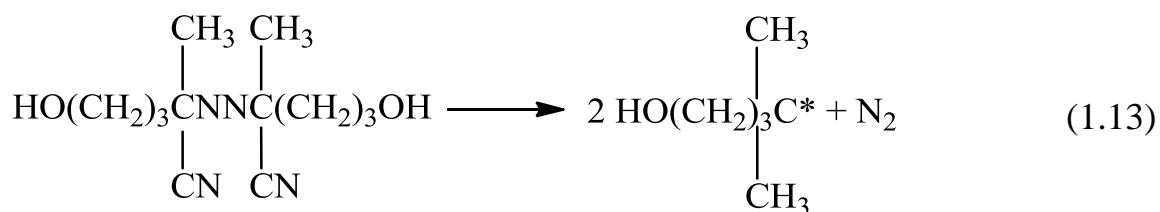
Для забезпечення біфункційності олігомерів необхідно, щоб ініціатор містив функційні групи та мав біс-структуру, а обривання ланцюга під час полімеризації відбувався рекомбінацією, а не диспропорціонуванням [55]. Автори [57, 58] запропонували синтезувати олігомерні сполуки, використовуючи гідрогену пероксид як ініціатор. Необхідні для ініціювання полімеризації радикали утворюються в результаті окисно-відновної реакції, що перебігає у водному середовищі між гідрогену пероксидом і солями двовалентного феруму (процес Фентона):



Утворені радикали ініціюють полімеризацію ненасиченого мономера з отриманням олігомерів з гідроксильними групами на кінцях ланцюга.

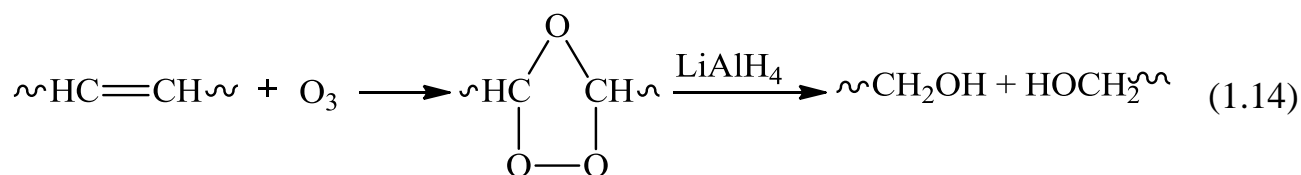
Багато робіт присвячено синтезу гідроксилвмісних олігомерів методом термічної полімеризації мономерів з використанням гідрогену пероксиду [59-61]. Реакцію здійснювали в автоклаві у середовищі нижчих спиртів за 353...373 К впродовж 10...14 год. Отримані продукти мали молекулярну масу 600-6000 г/моль.

Автори [62, 63] запропонували здійснювати синтез α,ω -гідроксиоліготріолів з використанням 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанола) як ініціатора. Його термічний розклад описується рівнянням (1.13):



Утворені за рівнянням (1.13) радикали ініціюють реакції полімеризації мономеру, внаслідок чого утворюються олігомери з кінцевими групами, що є фрагментами ініціатора. Синтез здійснюють за температури 333 К в ацетоні [64]. Особливістю азодинітрильних ініціаторів є те, що вони не беруть участь у реакціях передачі ланцюга на мономер та розчинник і не чутливі до індукційного розкладу, що дає змогу отримати олігомери з високим ступенем біфункційності за м'яких умов[65].

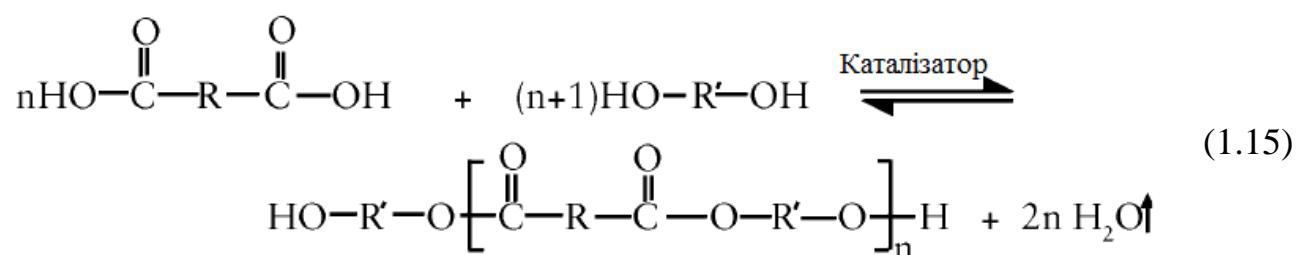
Автори роботи [66] пропонують синтезувати олігомери такого типу озонолітичною деструкцією каучуків:



Однак, для отримання молекулярно-однорідних олігомерів вихідні полімери повинні відповідати вимогам, що зазначені нижче: короткі зв'язки мають бути розподілені рівномірно в макромолекулі, а ненасичені зв'язки – знаходитися в головному ланцюзі, а не у бічних відгалуженнях.

Такі олігомери використовуються при виробництві поліуретанових матеріалів [3,4].

1.1.5. Синтез поліконденсацією двоосновних кислот з гліколями. Процес отримання олігомерів з кінцевими гідроксильними групами методом поліконденсації перебігає між двоосновними кислотами та гліколями [67]:



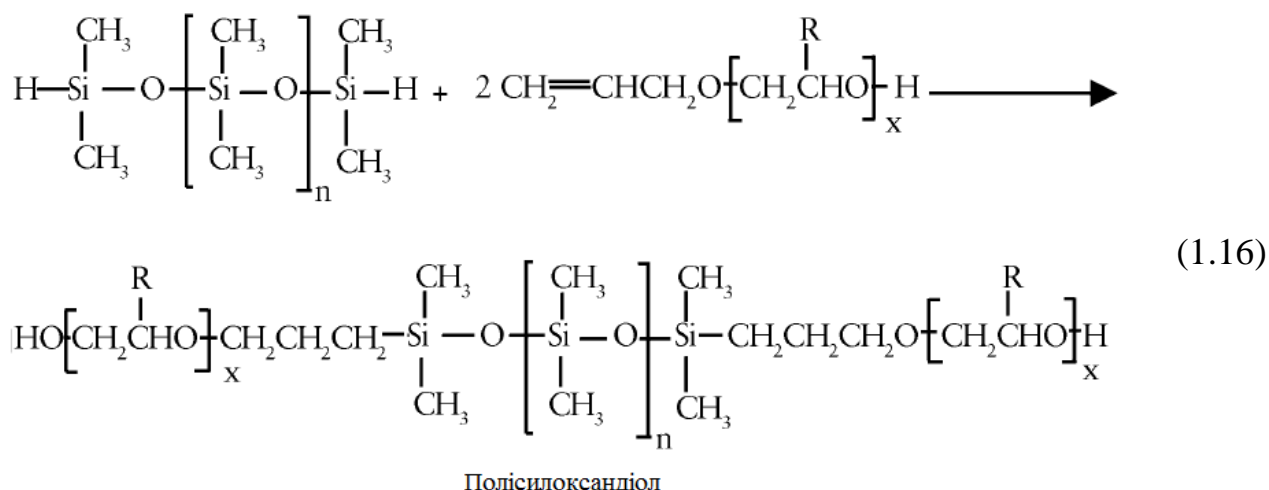
де R, R' – алкільні залишки.

Реакцію (1.15), зазвичай, здійснюють за 423-473 К у середовищі органічного розчинника. Існує можливість регулювання молекулярної маси синтезованих олігомерів шляхом зміни мольного співвідношення між вихідними реагентами [68]. Взаємодія між дикарбоновими кислотами і гліколями може проходити без каталізатора (автокаталіз карбоксильними групами кислоти), але з метою пришвидшення реакції та зменшення кінцевої кислотності такий процес каталізують за допомогою п-толуенсульфонової кислоти, тетрабутилтитанату, цинкацетату тощо [69, 70].

У промисловості такі поліестергліколі отримують взаємодією адипінової кислоти з етиленгліколем, диетиленгліколем, 1,2-пропіленгліколем, 1,4-бутандіолом, неопентилгліколем та 1,6-гександіолом [71-73]. У праці [74] запропоновано отримувати олігоестери з кінцевими гідроксильними групами конденсацією адипінової кислоти з триетаноламіном. Слід зазначити, що реакція за участі триетаноламіну протікає швидше, ніж у випадку використання гліколів.

Робота [75] присвячена синтезу ненасичених гідроксилвмісних олігоестерів конденсацією малеїнового і фталевого ангідридів з 1,2-епокси-3-хлоропропаном за наявності кислот Льюїса. Метод дає змогу отримувати сполуки з молекулярною масою 1000-14000 г/моль та з різною довжиною глікольного залишку. Автори [75] зауважили, що отримані продукти характеризуються підвищеними вогне- і хімічною стійкістю і можуть використовуватися як компоненти захисних покриттів.

1.1.6. Синтез полісілоксандіолів. Полісілоксандіоли отримують взаємодією полісілоксанів з ненасиченими спиртами за наявності платинових каталізаторів, зокрема, H_2PtCl_6 . Молекулярна маса таких сполук, залежно від умов протікання процесу полімеризації, коливається в межах 3000-5000 г/моль. Отримання полісілоксандіолів можна описати таким рівнянням [76]:



де R – алкільний залишок.

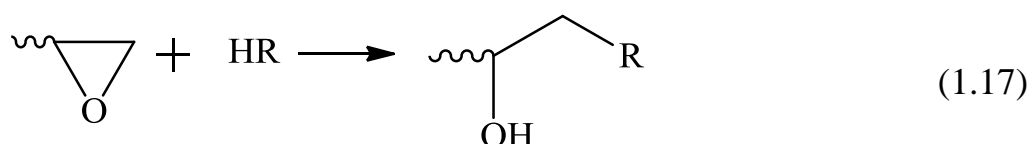
Такі сполуки використовують при виробництві захисних і декоративних матеріалів.

Таким чином, на основі наведеного вище аналізу джерел літератури можна зробити висновок, що полімери (олігомери) з кінцевими гідроксильними групами можна отримати різними способами. Водночас, найбільшого практичного застосування знайшли полімеризація епоксидів та олігоконденсація діолів і двоосновних кислот.

1.2 Синтез реакційноздатних олігомерів з гідроксильними групами на основі епоксидних смол

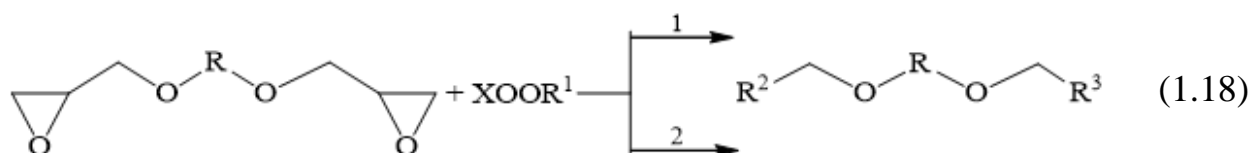
Епоксидні олігомери, у порівнянні з іншими функційними олігомерами, містять у своїй структурі не стабільні тричленні цикли, які, за відповідних умов, можуть реагувати із сполуками, в складі яких знаходиться рухливий атом Гідрогену. Це приводить до утворення сполук, які містять додаткову кількість гідроксильних груп.

Загалом, реакцію хімічного модифікування епоксидної смоли сполуками, які містять рухливий атом Гідрогену, можна подати таким рівнянням:



Як сполуки, що містять рухливий атом Гідрогену, використовують гідропероксида, функційні пероксида, органічні кислоти, спирти, феноли, флуорвмісні спирти та інші.

1.2.1. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол гідропероксидами та функційними пероксидами. Метод розроблено на підставі реакції розкриття епоксидного кільця гідропероксидами або функційними пероксидами аліфатичного й ароматичного типів за наявності різних каталізаторів. Процес описують таким рівнянням реакції [88]:



де R – структурний фрагмент епоксидної смоли:

1. X= H- ; R¹= -C(CH₃)₃ , -C(CH₃)₂C₂H₅ , -C(CH₃)₂C₆H₄C(CH₃)₂H ,

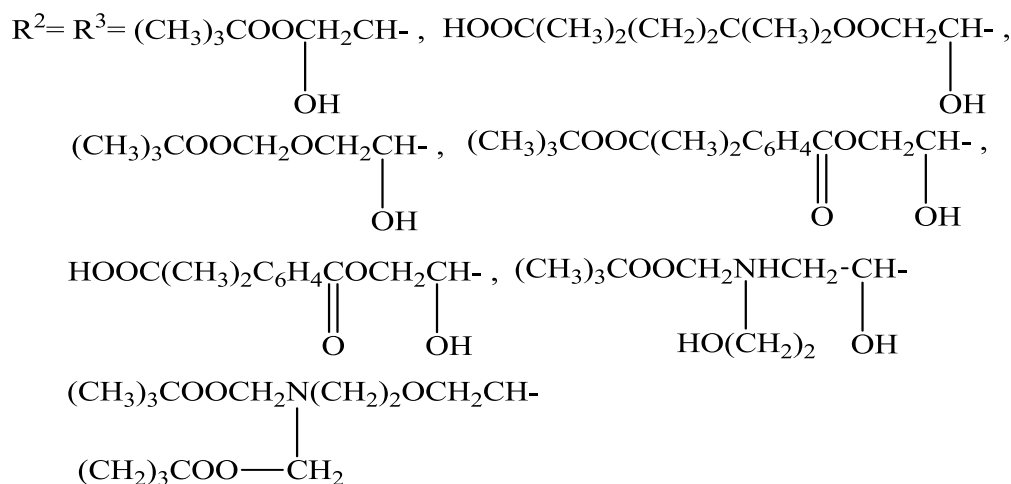
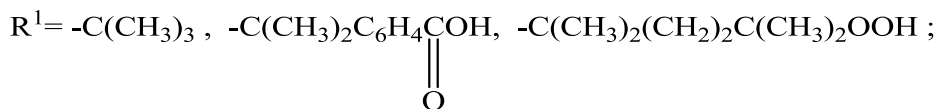
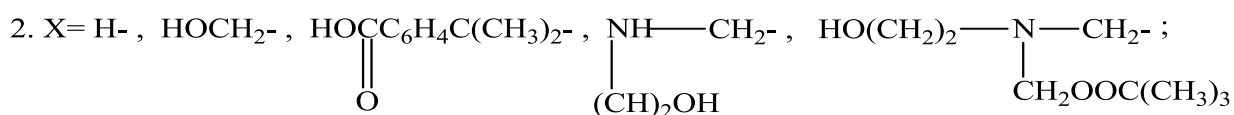
-C(CH₃)₂C₆H₄C(CH₃)₂OO(CH₃)₃ ;

R²= (CH₃)₃COOCH₂CH- , C₂H₅C(CH₃)₂OOCH₂CH- ,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$

(CH₃)₃COOC(CH₃)₂C₆H₄C(CH₃)₂OOCH₂CH- ,

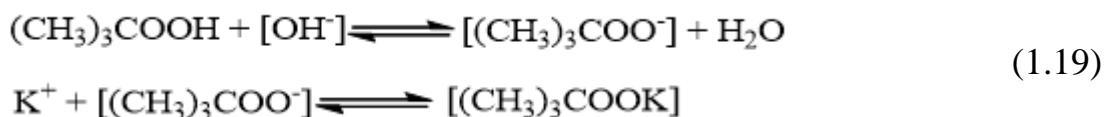
H(CH₃)₂CC₆H₄C(CH₃)₂OOCH₂CH- ; $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$

R³= $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, R²

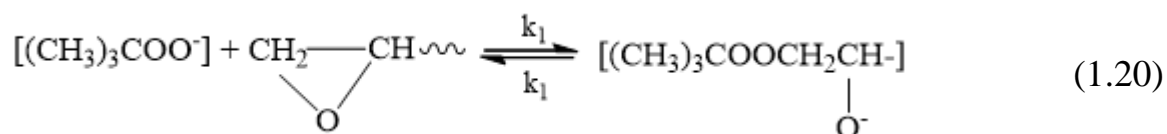


Вихідними епоксидними сполуками є промислові діанові епоксидні смоли [89-91], а також продукти, синтезовані на основі двоатомних фенолів [92] або спиртів [93]. Як каталізатори реакції (1.18) використовують неорганічні основи [94-96], кислоти Льюїса [97-99], четвертинні солі амонію [100-102] та краун-етери [103, 104].

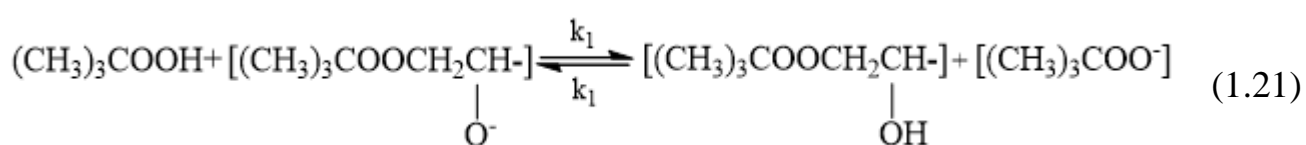
У працях [92, 94] наведено метод одержання реакційноздатного олігомеру на основі епоксидної смоли ЕД-20 та трет-бутилгідропероксиду (ТБГП), з використанням як каталізатора неорганічних основ, зокрема, NaOH і KOH. Так, за температури 313 К, тривалості синтезу 2,2 год. у середовищі ізопропанолу і використанні KOH як каталізатора в кількості 0,65 моля/(г-екв. епоксидних груп вихідної смоли), отримали олігомери із концентрацією активного Оксигену ([O]акт.) 1,8 % та вмістом епоксидних груп (е. г.) – 10,5 %. Достатньо велика кількість KOH, як вказують автори роботи [94], пов'язана з тим, що він необхідний для утворення трет-бутилпероксидного аніону.



Утворений за реакцією (1.19) трет-бутиловий пероксидний аніон надалі взаємодіє з епоксидною групою смоли з утворенням алкоксидного аніону:



Реакція (1.20) є лімітуючою стадією процесу. У подальшому утворений алкоксидний аніон реагує з гідропероксидом трет-бутилу, що спричиняє утворення цільового продукту та проміжної сполуки – алкоксидного інтермедіату:



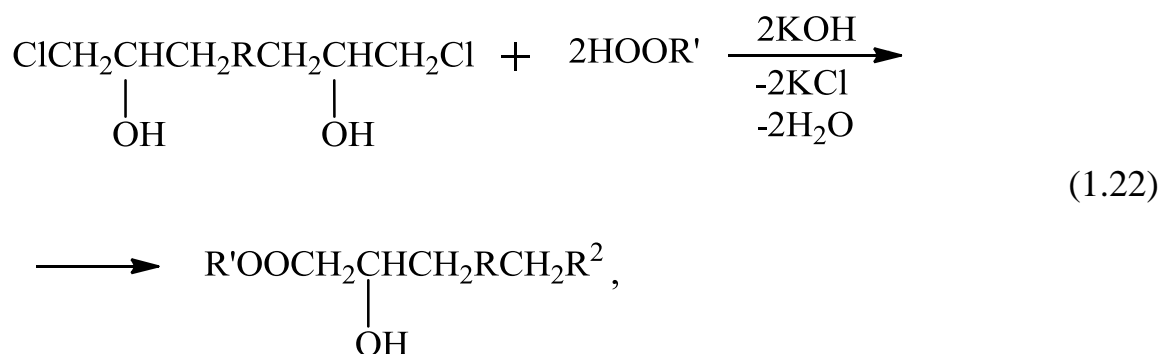
Запропоновано можливість синтезу пероксидних похідних епоксидних смол, що містять аралкільні фрагменти, за рівнянням (1.18) з використанням промислових епоксидних смол марок ЕД-20 і ЕД-22 [95, 96]. Як вихідні гідроперокси застосовували 1-(1-гідроперокси-1-метилетил)-4-ізопропілбензол і 1-(1-гідроперокси-1-метилетил)-4(1-третбутил-перокси-1-метилетил)бензол. Реакцію вивчали в температурному інтервалі 313-333 К у середовищі 80%-го розчину 2-гідрокси-2-метилпропану за стехіометричного співвідношення реагентів. Концентрація КОН становила 0,8 моля на г-екв. епоксидної групи. Концентрація $[\text{O}]_{\text{акт.}}$ у синтезованих олігомерах коливалась в межах 1,1...5,5 %, а е. ч. – 3,7-13,0 %. Молекулярна маса (M_n) таких олігомерів становить 390-720 г/моль.

Відомо [15], що кислоти Льюїса, зокрема, етерат трифлуористого бору, є ефективними каталізаторами реакції епоксидних сполук, що містять рухливий атом Гідрогену. У випадку використання етерату трифлуористого бору як каталізатора для отримання гідропероксиду аралкільного типу відбувається швидкий розклад реакційної суміші [105]. Цього не спостерігають під час хімічного модифікування епоксидних смол аліфатичними гідропероксидами, наприклад, ТБГП тощо. За наявності кислот Льюїса епоксиди здатні до полімеризації за епоксидними групами [15]. Для запобігання реакції

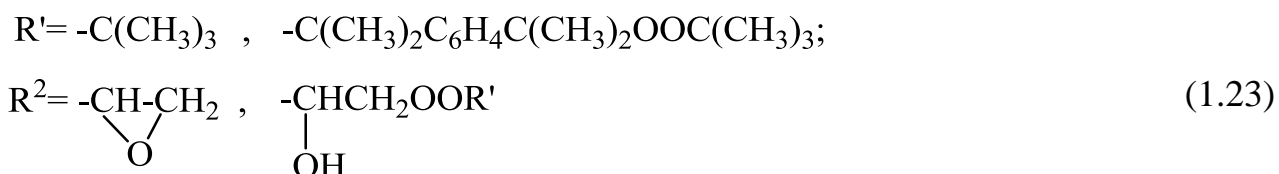
полімеризації в цьому випадку запропоновано послідовність завантаження в реактор компонентів, відповідно до якої розчин епоксидної смоли по краплях додають до розчину гідропероксиду, що містить каталізатор. У праці [97] показано, що для синтезу пероксидних олігомерів на основі епоксидної смоли ЕД-20 і ТБГП доцільно використовувати етерат трифлуористого бору, оскільки він є ефективнішим каталізатором такої реакції, порівняно з КОН. Використання етерат трифлуористого бору дає змогу, за відносно невисокої температури (303 К), повністю замінити епоксидні групи на пероксидні фрагменти. Процес взаємодії епоксидної сполуки з гідропероксидом за наявності такого каталізатора може протікати як через стадію утворення бімолекулярного комплексу, так і тримолекулярного комплексу [98]. Синтезовані олігомери мали M_n 330-700 г/моль й не містили епоксидних груп. Концентрація $[O]_{\text{акт.}}$ коливалась від 2,7 до 7,0 %.

Окрім описаних вище калію гідроксиду і етерат трифлуористого бору, як каталізатор реакції, що відбувається між епоксидними сполуками і речовинами, що містять рухливий атом Гідрогену, можуть бути використані четвертинні солі амонію. У працях [100-102] показано хімічне модифікування епоксидних смол (ЕД-20, ЕД-22, УП-632 тощо) гідропероксидами (ТБГП, гідропероксидом ізопропілбензолу, 1,1-диметил-2фенілметилгідропероксид тощо) у середовищі толуолу за температури 323 К впродовж 20-24 годин. Як каталізатори реакції одержання пероксидних похідних епоксидних смол використовували бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ), тетрабутиламоній йодид, цетилтриетиламоній бромід, цетилтриетиламоній бромід у вигляді 60%-х водних розчинів. Синтезовані пероксидні олігомери характеризувалися M_n 510-1200 г/моль, вмістом $[O]_{\text{акт.}}$ 1,6-7,2 % та е. г. від 3,7 до 9,9 %. Вихід таких продуктів становив 88,6-98,4 %.

Для синтезу олігомерів з гідроксильними групами, окрім епоксидних смол, можуть використовуватися продукти первинної стадії одержання епоксидних груп, зокрема, смоли з хлоргідринними групами:

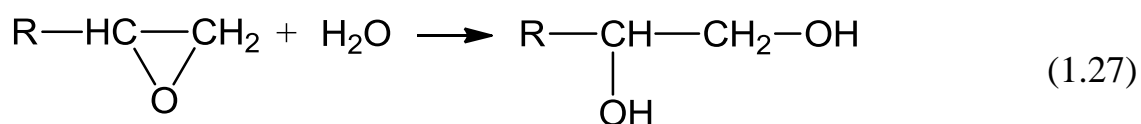


де R – структурний фрагмент епоксидної смоли (діанової смоли ЕД-20 або аліфатичної смоли на основі діетиленгліколю ДЕГ-1);



Як вихідні сполуки для синтезу використали хлоргідринні смоли ЕД_{хлор} та ДЕГ_{хлор}. Як гідропероксиди для такої реакції застосовували трет-бутилгідропероксид та 1-(1-гідроперокси-1-метил)-4-(1-трет-бутилперокси-1-метилетил)бензол [94].

Для синтезу олігомерів на основі епоксидних смол та гідропероксидів автори [103, 104] запропонували використовувати краун-етери як компонент каталітичної суміші для такої взаємодії. Вихідними епоксидними смолами у такому випадку були: епоксидна діанова смола марки ЕД-20 та 1,1-біс-[4,4'-(2,3-епоксипропоксид) феніл] циклогексан. Як гідропероксиди використовували: 1,1-диметил-2-фенілетил гідропероксид та 1,1-диметил-3-фенілпропіл гідропероксид, гідропероксид трет-бутилу та гідропероксид ізопропілбензолу; як краун-етери – 18-краун-6 та 15-краун-5. Як реакційне середовище застосовували ізопропанол. У [104] показано, що використання не чистого краун-етеру, а його суміші з ZnCl₂, дає змогу різко зменшити кількість необхідного краун-етеру для синтезу. Так, необхідна кількість 18-краун-6 для успішного перебігу реакції зменшувалась від 30 % мольних на 1 г-екв. епоксидної групи вихідної смоли для чистого краун-етеру до 6,7 % мольних – у випадку використання суміші. Характеристики синтезованих за температури 323 К, впродовж 11-15 годин за наявності каталітичної системи 18-краун-



де R – фрагмент епоксидної смоли, R' – фрагмент кислоти.

Швидкість вищенаведених реакцій залежить від умов естерифікації. Так, за відсутності каталізатора відбуваються, в основному, реакції (1.24), (1.25), (1.27).

Каталізатори основного типу (як правило, третинні аміни або луги) різко збільшують активність кислотного компонента, в результаті чого домінуючими виявляються реакції (1.23), (1.24) і (1.26), причому реакція (1.23) відбувається за температур 403-433 К, а реакція (1.24) – за температури понад 393 К; реакція (1.26) починається тільки після того, як витрачається вся кислота. Отже, повна естерифікація епоксидної смоли є, за суттю, двостадійним процесом.

Використання кислих каталізаторів (в основному, HCl) також прискорює протікання реакцій (1.23), (1.24) і (1.26), причому велика частина епоксидного компонента витрачається на реакцію (1.26). Однак, така дія характерна не для всіх каталізаторів кислотного типу. Наприклад, п-толуолсульфонова кислота за температури 503-543 К активує, головним чином, реакцію (1.23); сполуки Плюмбуму, Кальцію і Цинку прискорюють реакцію (1.24) [81].

Для модифікування епоксидних смол використовують як насичені, так і ненасичені кислоти аліфатичного та ароматичного типів [106-122].

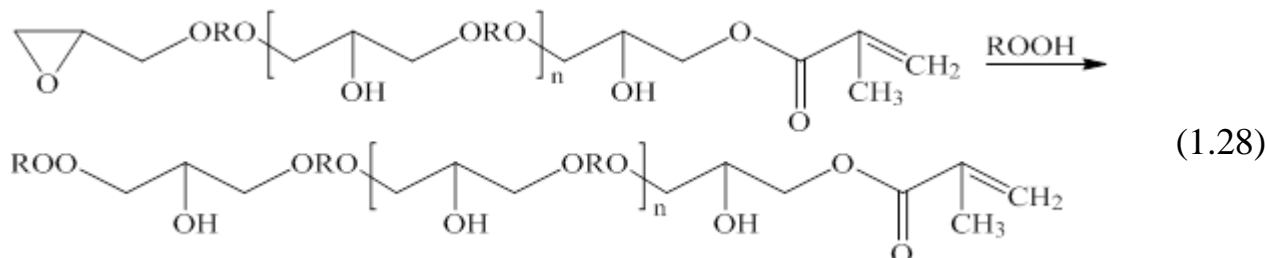
У працях [106-109] показано модифікування епоксидних смол ненасиченими одноосновними кислотами, зокрема, акриловою, метакриловою, кротоною, етилакриловою та їх похідними (3-метил-2-бутеновою, 2-гексеновою, 2-етил-2-гексеновою) кислотами. Каталізаторами такої взаємодії слугують триетиламін, піридин, порошкоподібний твердий NaOH та четвертинні солі амонію.

Для синтезованих на основі епоксидної смоли ЕД-20 олігомерів характерні: M_n – 540-630 г/моль; йодне число – 61,6-90,9 г I_2 /100 г продукту; число омилення від 150,4 до 181,4 мг KOH/г. Вихід продуктів коливався в межах 85-90%.

У працях [110-112] наведено синтез похідних епоксидних смол, що передбачає заміну однієї епоксидної групи на ненасичений фрагмент зі збереженням другої епоксидної групи. Це, на думку авторів, розширить можливості застосування таких олігомерів. Як вихідні речовини використовували промислові епоксидні смоли ЕД-20, ЕД-22 та ЕД-24. Модифікування здійснювали метакриловою кислотою впродовж 2,0-2,5 год. за температури 373 К. Як каталізатор такої реакції запропоновано використовувати йодид тетрабутиламонію. Для отриманих олігомерів характерні: M_n 420-450 г/моль; бромне число 33,0-33,9 г $Br_2/100$ г продукту; е. г. – 8,5-10,8 %.

Синтез та застосування олігомеру, що містить вільні пероксидну та метакрилатну групи, на основі монометакрилатної похідної епоксидної смоли та трет-бутилгідропероксиду або гідропероксиду ізопропілбезолу наведено у праці [113].

Синтез такого олігомеру можна описати рівнянням реакції:



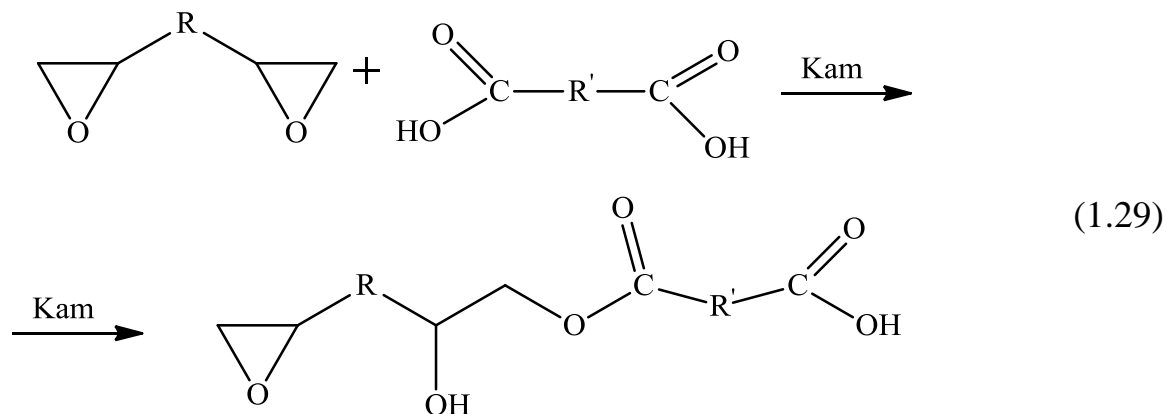
де $R = C_nH_{2n+1}$.

Як каталізатори реакції вивчали БТЕАХ, діазобіциклооктан (ДАБКО), 18-краун-6, $ZnCl_2$, а також каталітичну суміш 18-краун-6+ $ZnCl_2$ у вигляді 20%-го водного розчину. Встановлено, що найефективнішим каталізатором такої взаємодії є каталітична суміш, що містила 18-краун-6 та $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:2 молів.

Останніми роками на кафедрі ХТНГ Національного університету “Львівська політехніка” проводили роботи з хімічного модифікування епоксидних смол різними за природою двоосновними кислотами. У працях [114, 115] описано хімічне модифікування дигліциділового етеру бісфенолу А

(ДГЕБА) маленовою, бурштиною, себаціною, малеїною, терефталевою, ізофталевою та адипіною кислотами.

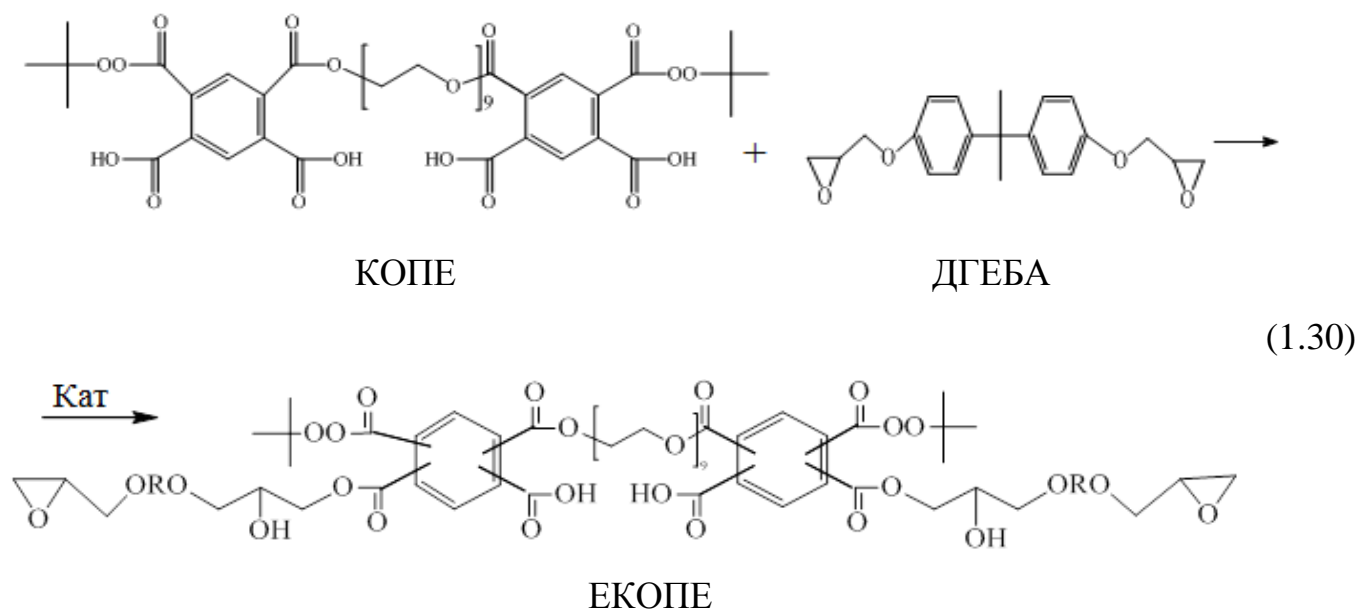
Модифікування епоксидної смоли двоосновною кислотою можна зобразити так:



де R – фрагмент епоксидної смоли; R' – фрагмент двоосновної кислоти.

Як каталізатори такої взаємодії вивчали: бензилтриетиламонію хлорид (БТЕАХ), 1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан (ДАБКО), N,N – диметиламінопіридин (ДМАП), 18-краун-6, калію гідроксид, триетиламін (ТЕА), цинку хлорид та каталітичну суміш 18-краун-6+ZnCl₂. Однак, автори встановили, що найефективнішим каталізатором такої реакції є четвертинна сіль амонію – бензилтриетиламонію хлорид. Структура синтезованих олігоестерів була підтверджена хімічними, ІЧ- та ЯМР-спектроскопічними дослідженнями. Для отриманих олігоестерів характерні: Mn 420-630 г/моль; вміст епоксидних та карбоксильних груп 6,6 і 13,8 та 7,0 і 9,5 %, відповідно. Вихід олігомерів знаходився в діапазоні 84,8-99,0 % мас.

У працях [116, 117] вивчено можливість отримання на основі олігомеру, що містить фрагменти піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-11 та гідропероксиду трет-бутилу (КОПЕ), сполуки, яка містить карбоксильні, епоксидні, гідроксильні та перестерні групи (ЕКОПЕ). Автори дослідили вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, температури та часу на швидкість протікання реакції між КОПЕ та дигліциділовим етером бісфенолу А.



де R – фрагмент ДГЕБА.

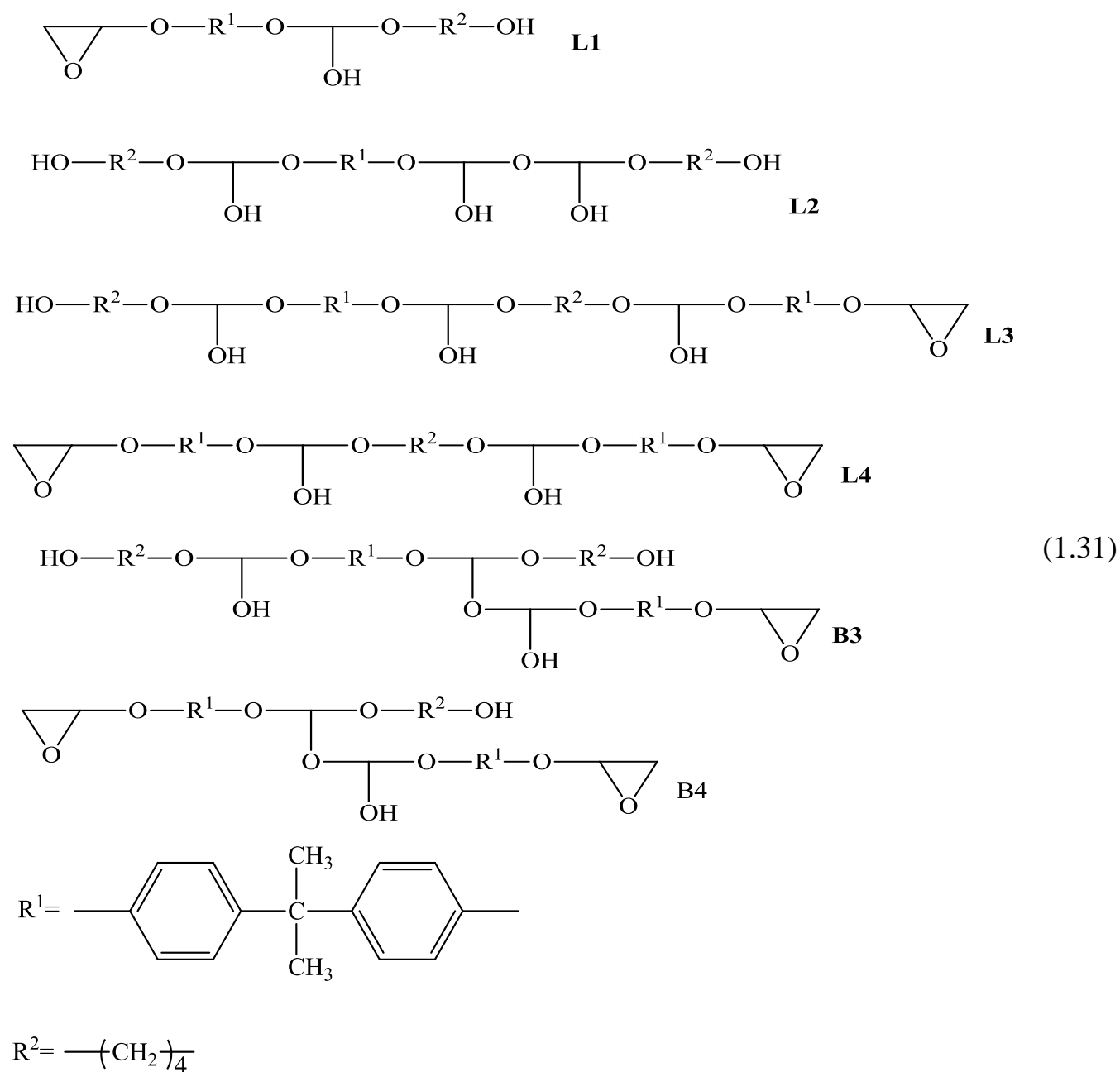
Використання як каталізатор такої реакції БТЕАХ та каталітичної системи, що містила 18-краун-6 та $ZnCl_2$ у співвідношенні 1 : 3, дає змогу створити сприятливі умови для протікання реакції між КОПЕ та ДГЕБА за температури 323-333 К. Встановлено, що час протікання такої реакції становить 3-4 год. за наявності каталізатора у кількості не менше 20 % мол. на г-екв. епоксидної групи. Структура синтезованого олігомеру підтверджена хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами досліджень. Виявлено, що для ЕКОПЕ M_n становить 1800 г/моль, $[O]_{акт.}$ – 1,4 %, вміст епоксидних та карбоксильних груп – 5,2 та 4,3 %, відповідно. У праці [118], на відміну від двох попередніх, замість ДГЕБА використали ПО, що дало змогу додатково ввести в структуру синтезованого олігомеру пероксидні групи.

Синтезовані олігоестери знайшли застосування як компонент епоксидно-олігоестерних сумішей на основі промислової діанової смоли ЕД-20. Отримані плівки характеризувалися високими показниками твердості та вмісту гель-фракції [119-122].

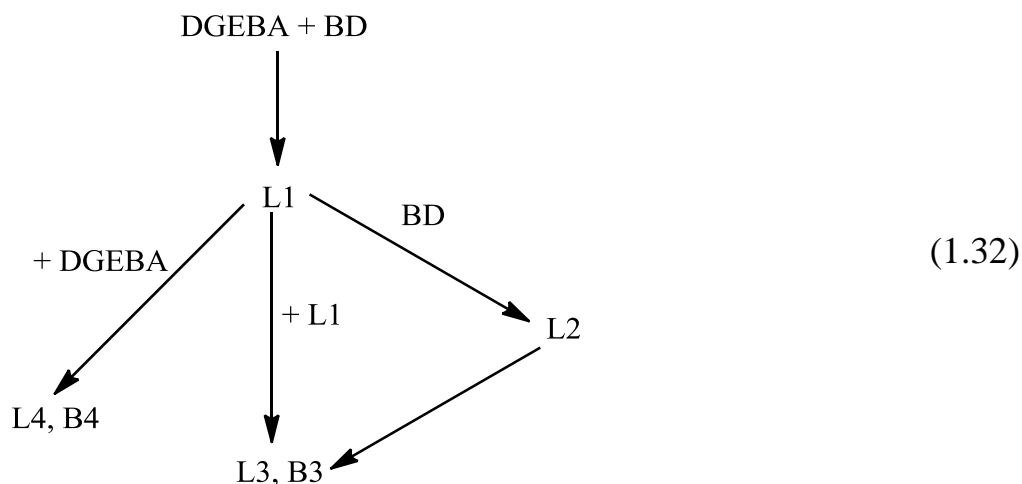
1.2.3. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол спиртами. Для покращення еластичних властивостей виробів на основі епоксидних смол їх модифікують одно- і багатоатомними спиртами [15, 82,

123-128]. У процесах хімічного модифікування епоксидів спиртами найчастіше застосовують аліфатичні та ароматичні спирти, як насичені, так і ненасичені.

Реакція епоксидів із двоатомними спиртами має деякі особливості. У праці [126] В. Танзер з колегами вивчали механізм і хімізм реакції дигліциділового етеру бісфенолу А із бутандіолом за наявності каталізатора – бензилдиметиламіну (третинний амін). Процес здійснювали в інтервалі температур від 333 до 453 К. Дослідниками встановлено, що під час взаємодії ДГЕБА із БД можуть утворитися такі продукти:



Авторами показано, що реакція ДГЕБА з БД у випадку використання як каталізатора бензилдиметиламіну за температури 333 К протікає так:



Зі схеми (1.32) видно, що під час взаємодії епоксидів з діолами спочатку відбувається розкриття тільки одного епоксидного кільця з утворенням сполуки, яка одночасно містить у своїй структурі епоксидну і первинну та вторинну гідроксильні групи (L1). Дослідниками встановлено, що олігомери розгалуженої будови утворюються за температур понад 373 К.

При реакції епоксидних смол з одноатомними спиртами на першій стадії епоксидна група реагує з первинною гідроксильною групою спирту, і при цьому утворюється вторинна гідроксильна група [127]. Утворена на першій стадії вторинна гідроксильна група із підвищенням температури надалі реагує із епоксидною групою смоли з утворенням наступної вторинної гідроксильної групи. Таку особливість хімічної взаємодії епоксидної смоли з одноатомним спиртом часто використовують для переведення вихідної епоксидної смоли у зшитий стан. На швидкість взаємодії епоксидної смоли із спиртом впливає температура, природа реакційного середовища та молекулярне співвідношення реагентів [127].

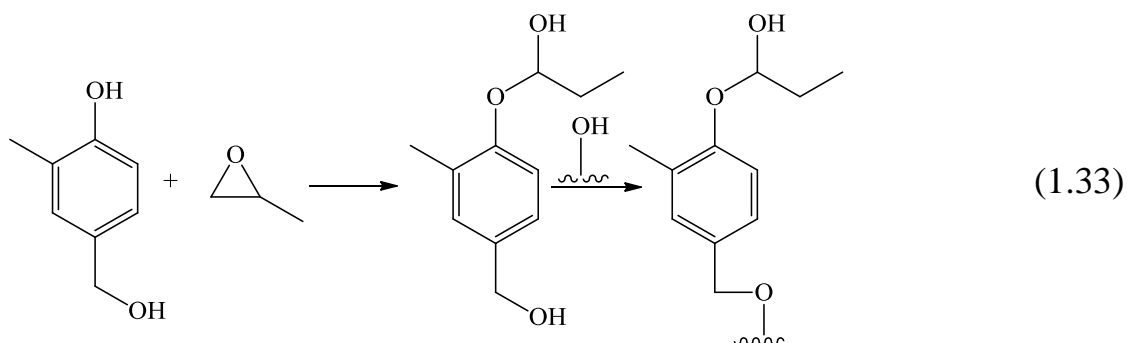
Для модифікування епоксидних смол також використовують олігомерні продукти, які містять кінцеві спиртові групи [123, 130].

Модифіковані спиртами епоксидні смоли застосовують під час виробництва лакових і захисних плівок, як клейові композиції та наповнювачі в гумових сумішах [123-125, 128-132].

1.2.4. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол фенолами. Для підвищення термічної стабільності виробів на основі епоксидних смол та їхньої стійкості до агресивних середовищ останні модифікують фенолами [77, 133-136]. Для модифікування найчастіше використовують одно- та двоатомні феноли. Як каталізатори такої реакції застосовують гідроксиди лужних металів. Реакція протікає через повільну стадію розкриття епоксидного кільця під впливом феноляту та швидку стадію приєднання рухливого атома Гідрогену з утворенням цільового продукту та виділенням феноляту.

Перебіг реакції між фенолом та епоксидом відбувається аналогічно реакції епоксидних смол (містять фенольну –ОН групу) із спиртами. Як каталізатор такої реакції використовують гідроксид натрію [134]. Механізм реакції між епоксидом та фенолом включає в себе повільну стадію розкриття епоксидного кільця під впливом утвореного внаслідок взаємодії фенолу і луку феноляту натрію, та швидку стадію приєднання протону від вихідного фенолу з утворенням алкоголяту [134].

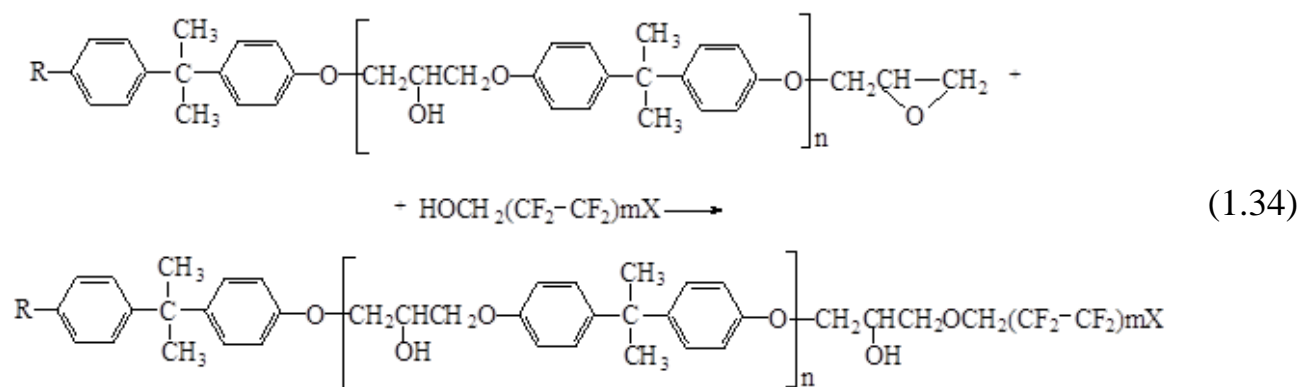
Цікавими є гібрид-полімерні сітки на основі епоксидних смол та різних видів фенольних смол, які отримують за допомогою реактивного змішування. Для такої взаємодії широко використовують фенол-формальдегідні смоли резольного типу, які містять фенольні гідроксильні і метилольні групи. Сумісність фенольних й епоксидних смол, в основному, пов'язана з їхньою схожою полярністю. За високих температур фенольні гідроксильні групи реагують з епоксидними групами, а метилольні групи – з гідроксильними групами епоксидної смоли за схемою [137]:



Отримані за такою реакцією зшиті полімери характеризуються високими хімічними та термічними властивостями, мають непогані адгезійні та вогнестійкі властивості. Їх використовують для інкапсуляції. Це зумовлено їхніми низьким водопоглинанням і стійкістю до теплових та електричних впливів [137].

Епоксидні смоли, модифіковані різними фенолами, знаходять застосування в лакових сумішах і як добавки до полімерних композицій [138-140].

1.2.5. Синтез олігомерів хімічним модифікуванням епоксидних смол флуоровмісними спиртами Як і у вище описаних випадках, при хімічному модифікуванні епоксидних смол флуоровмісними спиртами утворюються олігомери, які у своїй структурі містять гідроксильні групи та атоми флуору. У загальному, синтез таких олігомерів можна подати рівнянням [141]:



де $\text{R} = -\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, $\text{X} = -\text{H}$; $\text{R} = -\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{X} = -\text{H}$ або $-\text{COOH}$.
 $n = 0 - 2$; $m = 3, 4$ або 6 .

Як вихідні сполуки для отримання флуоровмісних олігомерів використовували діанові епоксидні смоли марок ЕД-20, ЕД-22 та ЕД-24. Флуоровмісними спиртами слугували такі сполуки: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{H}$ (ФСТ- F_{12}), $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_4\text{H}$ (ФСТ- F_{16}), $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_6\text{H}$ (ФСТ- F_{20}). Встановлено [168], що ефективними каталізаторами для синтезу флуоровмісних олігомерів з реакційноздатними функційними групами є краун-етери з неорганічними солями та четвертинні солі амонію. Реакцію (1.34) проводили в ізопропанолі або толуені.

У роботах [142-144] вивчено вплив співвідношення вихідних речовин, природи та кількості каталізатора, природи розчинника та флуорвмісної сполуки, а також температури та тривалості на швидкість протікання реакції за рівнянням (1.34).

Автором роботи [141] показано, що у випадку використання краун-етерів разом з неорганічною сіллю $ZnCl_2$ утворюється каталітичний комплекс, який містить так звані “оголені” аніони Cl^- які можуть існувати тільки в розчині, зокрема, в ізопропанолі. Утворені таким чином аніони є високо-реакційними і тому, надалі, здатні атакувати молекули флуорвмісного спирту з утворенням активного аніону $H(CF_2-CF_2)_4CH_2O^-$. Утворений аніон реагує з епоксидною групою смоли з утворенням алкоксидного аніону. Такий аніон не є стійким і тому відщеплює атом водню від спиртової групи флуорвмісної сполуки з виділенням вихідного активного аніону $H(CF_2-CF_2)_4CH_2O^-$. Виділений аніон надалі реагує з HCl із утворенням молекули флуорвмісного спирту та Cl^- . Автор роботи [141] вважає, що роль каталітичного комплексу, що складається з краун-етерів + $ZnCl_2$, полягає в утворенні “оголеного” хлору, який, у відповідності до вище наведеного, приводить до утворення олігомеру, що містить гідроксильні групи та атоми флуору.

Олігомери з гідроксильними групами та атомами флуору синтезують за температури 323 К і тривалості 12-15 год. Вони характеризуються M_n 740-810 г/моль та е. г. 9,6-12,0 %. Наявність гідроксильних груп у синтезованих олігомерах підтверджена присутністю в ІЧ-спектрі смуг поглинання при 3587-3500 cm^{-1} .

Вище описані олігомери знаходять застосування як добавки до епоксидно-олігомерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 та до нафтових бітумів марок БН 30/70 та БН 70/90. Введення в бітум 5% мас. олігомеру, який містить атоми флуору дозволяє отримувати бітум з підвищеною адгезією до твердих поверхонь [145].

1.4. Обґрунтування мети та постановка задачі досліджень

Із аналізу періодичної літератури можна зробити висновок, що при хімічному модифікуванні епоксидних смол різноманітними низькомолекулярними сполуками збільшується кількість в молекулі гідроксильних груп й покращуються експлуатаційні властивості виробу за участю такого модифікованого продукту. З іншого боку, вироби на основі епоксидних смол характеризуються універсальністю, а присутність в їхній структурі вільних епоксидних груп дає можливість суміщати їх з іншими полімерними матеріалами і, тим самим, покращувати характеристики готового виробу. Непоганими властивостями, також, характеризуються вироби, отримані в суміші з ізоціанатами. У літературі існують дані про поєднання в молекулі епоксидних та ізоціанатних груп [148-156]. Формування виробу із суміші, що містить епоксидну смолу та ізоціанати, може відбуватися внаслідок хімічної взаємодії ізоціанатних груп із вторинними гідроксильними групами смоли, а також з епоксидними групами. Відомо [15, 82], що вміст вторинних гідроксильних груп у промислових епоксидних смолах не є високим, що суттєво впливає на густину зшивання такого виробу, а хімічна взаємодія епоксидних груп з ізоціанатними вимагає високої температури (понад 463 К). Збільшення густини зшивання та пониження температури формування виробу на основі епоксиду та ізоціанату можна досягти введенням у структуру епоксидної смоли первинних та збільшення кількості вторинних гідроксильних груп. Олігомери на основі епоксидних смол, які би містили у своїй структурі первинні та вторинні гідроксильні групи, можна отримати хімічним модифікуванням епоксидних смол діолами.

У літературі [126] існують окремі відомості щодо хімічного модифікування дигліциділового етеру бісфенолу А 1,4-бутандіолом (БД). У цій роботі [126] автори акцентують свою увагу на розгляді хімізму і механізму реакції взаємодії ДГЕБА з БД. Як каталізатор такої реакції використовували бензилдиметиламін. Хімічне модифікування ДГЕБА БД проводиться за

температури 373 К і вище. Водночас, автори не розглядають можливості модифікування епоксидної смоли із приєднанням 1 молекули діолу, не описані характеристики синтезованих продуктів та не запропоновано області застосування таких сполук. У літературі відсутні дані про використання замість 1,4-бутандіолу інших діолів, зокрема, олігомерного типу. Відсутні, також, дані про створення на основі епоксидних смол олігомерів, які, крім первинних та вторинних гідроксильних груп, містять інші функційні групи, зокрема, пероксидні, карбоксильні та акрилатні.

У зв'язку з цим, у даному дослідженні варто було б розглянути можливість створення на основі промислових епоксидних смол олігомерів, які б одночасно містили в своїй структурі первинну та вторинні гідроксильні групи, а також епоксидну або пероксидну, або карбоксильну чи акрилатну. Таке дослідження є метою даної роботи.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

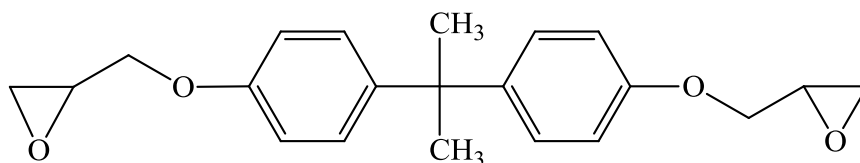
- ✓ створити на основі епоксидних смол та низькомолекулярного або олігомерного діолу сполук, які би одночасно містили у своїй структурі первинну та вторинні гідроксильні групи та вільну епоксидну або пероксидну, або карбоксильну чи акрилатну;
- ✓ вивчити головні закономірності синтезу функційних олігомерів на основі епоксидних смол, що містять первинну та вторинну гідроксильні групи;
- ✓ синтезувати функційні олігомери з вищеназваними функційними групами;
- ✓ підтвердити структури та встановити властивості синтезованих олігомерів;
- ✓ запропонувати напрямки практичного застосування таких сполук.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

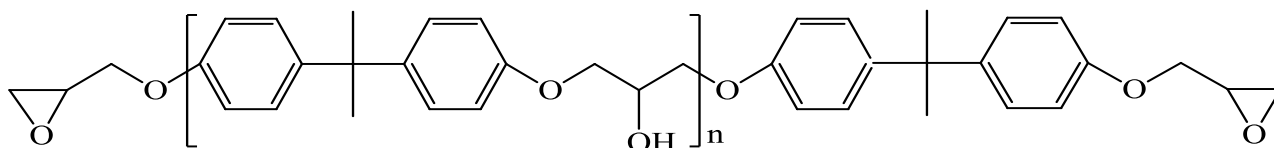
2.1. Характеристика вихідних речовин

Дигліциділовий етер діоксифенілпропану (ДГЕДФП), формули:



Для ДГЕДФП знайдено епоксидне число (е. ч.) 24,0 %.

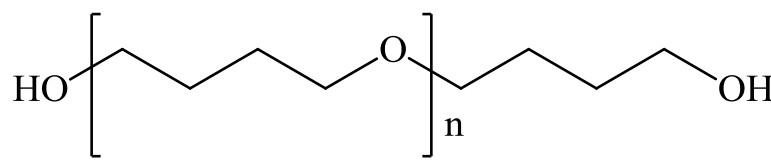
Епоксидні діанові смоли марок ЕД-20 та ЕД-24, формули:



використовували технічні з наступними характеристиками: для ЕД-20 ($n=1-2$) – молекулярна маса (M_n) 430 г/ моль, е. ч. 20,0 %; для ЕД-24 ($n=0$) – M_n 340 г/моль та е. г. 24,0 %. Це плавкі реакційноздатні олігомерні продукти на основі епіхлоргідрину та 4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропану, добре розчинні в полярних розчинниках: ізопропанолі, бензені, толуені, діоксані, ацетоні.

1,4-бутандіол (БД) Виробник – Merck KGaA (Німеччина), характеризувався M_n 90,12 г/моль, г. ч. 1230 мг КОН/г.

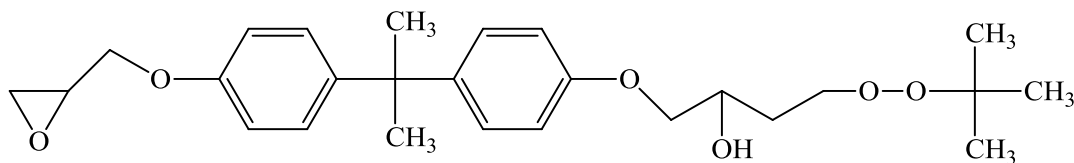
Олігоетер Poly THF-2000 (PTHF), формули:



де $n=26-28$.

Виробник – BASF, (Канада). Характеризувався M_n 1950 г/моль та г. ч. 54,7 г КОН/г і к. ч. $\leq 0,05$ мг КОН/г.

Пероксидний олігомер (ПО) – похідна епоксидної смоли ЕД-24, формули:

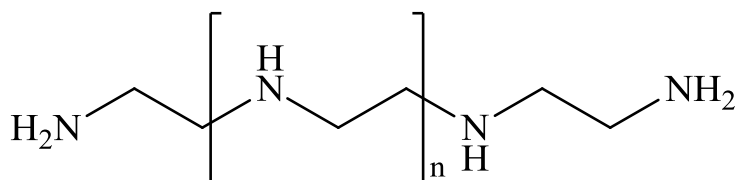


синтезований за методом роботи [97]. Для нього знайдено M_n 420 г/моль, е. г. 12,0 % та вміст активного кисню ($[O]_{\text{акт.}}$) – 2,2 %.

Адипінова кислота (АК), Акрилова кислота (АкК) та Триетиламін (ТЕА) використовували марок “х.ч.”, без додаткової очистки.

4,4'-дифенілметандіізоціанат ((Suprasec-1306), MDI), виробник – Hunstman (США).

Поліетиленполіамін (ПЕПА), формули:



використовували технічний без додаткового очищення.

Триетилтетраамін (ТЕТА), виробник – CEDAR (Польща).

Олігоестеракрилат (ТГМ-3), з M_n 280 г/моль використовували технічний без додаткового очищення.

Каталізатори, які використовували в ході досліджень:

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) – використовували марки “ч.д.а.”

Допоміжні речовини, які використовували:

Калій йодистий (КІ), оцтова кислота з $FeCl_3$, хлоридна кислота (HCl), гідрохінон – використовували марки “х.ч.”, крохмаль використовували технічний, без додаткового очищення.

Сполуки, які використовували в ході процесу як реакційне середовище та розчинники:

Ізопропанол використовували марки “х.ч.”, ацетон, діоксан, толуен, хлороформ використовували комерційні, марок “ч.д.а.”.

Бітум 60/90, виробник ПАТ “Укртатнафта” (Україна), з наступними показниками: температура розм’якшення – 319,0 К; пенетрація – 6,2•0,1 мм; дуктильність – 75 см; показник “зчеплення зі склом” (адгезія) становить 41,5 %.

Бітум 70/100, виробник Lotos Asfalt Sp (Польща), з наступними показниками: температура розм’якшення – 317,0 К; пенетрація – 8,5•0,1 мм; дуктильність – >100 см; показник “зчеплення зі склом” (адгезія) становить 38,5%.

2.2. Методики проведення аналізів

Молекулярну масу (M_n , г/моль) вихідних смол та синтезованих олігоестерів визначали кріоскопічним методом в діоксані [159].

Вміст епоксидних груп (е. г., %) і вміст карбоксильних груп (%) у досліджуваних речовинах визначали за методиками, що описані в роботі [160], вміст активного кисню ($[O]_{\text{акт.}}$, %) – [161].

Концентрацію епоксидних груп ($C_{\text{еп. гр.}}$, моль/л) у розчині визначали методом зворотнього титрування, про що описано в пункті 2.3.1.

Концентрацію карбоксильних груп ($C_{\text{карб. гр.}}$, моль/л) у розчині визначали за методикою, що описана в пункті 2.3.1, аналогічно епоксидним.

Твердість плівок (Т, відн. од.) визначали на маятниковому приладі М-3 (кімнатна температура) за стандартною методикою [162].

Вміст гель-фракції (Г, %) у композиціях на основі модифікованих олігомерів визначали за залишком після екстракції хлороформом подрібнених зразків в апараті Сокслета впродовж 10 год., так, як це описано в роботі [163].

Адгезію плівок визначали за методом решітчастого надрізу [164].

ІЧ спектроскопічні дослідження олігомерів проводили за допомогою “Specord-80” в діапазоні 4000-400 см^{-1} . Зразки готували у вигляді плівок,

утворених з розчину олігомеру в хлороформі або в діоксані, нанесених на пластинки з KBr (товщина шару становила 0,03 мм).

ІЧ спектроскопічні дослідження епокси-олігомерних сумішей в процесі структурування проводили за допомогою спектрофотометра Thermal Electron Corporation-Nicolet 8700 у спектроскопічній лабораторії технічного університету Гданська. Прилад оснащений адаптером Specac Golden Gate з ATR кристалом алмазу. Зразки готували у вигляді тонких плівок, нанесених на пластинку з KBr. Плівки затискали іншою пластинкою із KBr, використовуючи механічний пристрій. Пластинки поміщали у ексикатор і витримували за кімнатної температури протягом 24 годин. Надалі, суміші нагрівали при 383 К (30 хв.), 403 К (30 хв.) і 423 К (30 хв.) із записуванням ІЧ-спектрів після кожного етапу нагрівання.

ІЧ спектроскопічні дослідження для визначення вмісту гідроксильних груп проводили на спектрометрі Nicolet 8700 (Thermo Electron Co.), обладнаним кристалом алмазу GoldenGate ATR. Кожен спектр знімали із розрішенням 4см^{-1} . Усі спектри відкоректовано з використанням ATR алгоритму (частина програмного забезпечення OMNIC).

ЯМР спектроскопічні дослідження олігомерів ^1H (400 МГц) і ^{13}C (100 Гц) були зняті на спектрометрі фірми Bruker Avance II 400 (Польща) в розчині дейтерохлороформу за кімнатної температури. Хімічний зсув протонів наведений в мільйонних частинах (м. ч) [165, 166].

Термогравіметричні дослідження олігомерів проводили за допомогою приладу Mettler Toledo Star TGA/DSC в атмосфері аргону, швидкість подачі для ДСК становила $200\text{мл}\cdot\text{хв.}^{-1}$, для ТГА – $20\text{м}\cdot\text{хв.}^{-1}$. Зразки поміщали в алюмінієві кювети і нагрівали від 323 К до 1773 К (ТГА), або від 223 К до 733 К (ДСК) зі швидкістю нагріву 10К за хв.^{-1} .

Хроматографічні дослідження проводили за допомогою рідинного хроматографа фірми Agilent, до складу якого входили такі пристрої:

1) пристрій введення проби – 1290 Sampler (Wellplate Sampler – Модель G4226A);

2) насос для подачі рухомої фази (mobile phase) – 1290 BinPump (Binary Pump – Модель G4220A);

3) термостат хроматографічних колонок – 1290 TCC (Thermostated Column Compartment – Модель G1316C);

4) діодно-матричний фотометричний детектор для рідинної хроматографії – 1290 DAD (1290 Infinity Diode Array Detector – Модель G4212A), УФ-лампа в діапазоні від 190 до 400 нм з кроком 2 нм, канал А, В – при 210 та 254 нм, щілина монохроматора – 4 нм;

5) мас-спектрометричний детектор – MS Q-TOF 6540 UHD Accurate Mass Q-TOF LC-MS

Параметри хроматографічної системи:

Елюенти: 1) метанол – 100 % об.; 2) ацетонітрил–вода, 90%–10 % об. Швидкість потоку елюента – 0,8 мл/хв. Колонка ZORBAX Eclipse XDB, довжиною 150 мм та діаметром 4,6 мм. Температура колонки – 30 °С. Об'єм вприскування – 5 μ л.

Остаточна (кінцева) хроматограма була отримана відніманням результату “холостого (бланкового)” хроматографування від хроматограми проби за однаких умов розділення та детектування. Для підвищення ефективності іонізації елюент містив іони натрію.

Умови роботи ESI-MS: Режим отримання даних – MS1. Діапазон сканування мас m/z (а.м.у. – атомні одиниці маси): від 100 до 1600. Швидкість сканування мас – 1,5. *Параметри джерела іонів :* Температура газу – 325 °С. Потік газу – 10 л/хв. Тиск розпилювача – 35 psi. *Параметри сканування:* Режим полярності детектування іонів – позитивні іони. *Напруги:* Напруга на чашці – 3500 Вольт. Фрагментатор 120 Вольт. Конус Skimmer1 45 Вольт. Октополь частота –750 Вольт.

Інтерпретацію мас-спектрів при ESI-іонізації здійснювали, керуючись загальними правилами, викладеними в роботі [167].

Стиральність каучуково-полімерних сумішей визначали на приладі Abrasion Check (Gibitre Instruments). Power required 400 W, Total weight 75 kg., згідно стандарту (PN-ISO 4649:2007).

Густина каучуково-полімерних сумішей визначали на приладі RADWAG/AS 110/C/2.

Твердість каучуково-полімерних сумішей визначали на приладі Zwick/Roell, HPE, H04.3130.000, згідно стандарту (PN-93/C-04206).

Витривалість при розтягу каучуково-полімерних сумішей визначали на приладі Zwick/Roell Z020, згідно стандарту (PN-EN 37-1:1998).

Оптимум вулканізації каучукових сумішей визначали на приладі Rheometer 100 S, model R 100 S, Serial № 7 S 512, при температурі 140 °C, тиску 60 lbf/in² (4 bar) 0,4 м Па, використовуючи програмне забезпечення Program DAJSY 8.00. Дослід проводили згідно стандарту PN-ISO 3417:1994.

Для приготування бітум-полімерних сумішей використовували гомогенізатор T50 digital Ultra-Turrax, виробник ІКА (Німеччина).

ІЧ-спектроскопічні дослідження бітум-полімерних сумішей проводили за допомогою спектрометру Tensor 27 (виробник Bruker), який обладнано кристалом діаманту GoldenGate ATR. 1 г бітуму розчиняли в 10 мл дихлорметану та інтенсивно перемішували у колбі Ерленмеєра ємністю 50 мл. Виміри проводили з роздільною здатністю 2 см⁻¹ у діапазоні від 550 до 4000 см⁻¹.

Термогравіметричний аналіз БПС (ТГА) проводили на апараті Netzsch TG 209. Зразки (близько 5 мг) поміщали в корундові тиглі. Виміри проводили у атмосфері азоту в діапазоні температур 25-550 °C зі швидкістю нагрівання 20 °C/хв.

Диференційну скануючу калориметрію БПС (ДСК) проводили на приладі DSC 204 F1 Phoenix Netzsch у атмосфері азоту, з потоком газу 20 мл/хв., у температурному діапазоні від мінус 80 до плюс 200 °C, при швидкості нагріву 15 °C/хв.

Температуру розм'якшення бітумів та бітум-полімерних композицій визначали за методом “кільця та кульки” за стандартною методикою (ГОСТ 11506-73) [168].

Дуктильність бітумів та бітум-полімерних композицій визначали за стандартною методикою (ГОСТ 11505-75) [169].

Пенетрацію бітумів та бітум-полімерних композицій визначали за стандартною методикою (ГОСТ 11505-78) [170].

Адгезію до скла, (%) для бітумів та бітум-полімерних композицій визначали за методикою, описаною в літературі [171].

Кількісне визначення групового складу бітумів за Маркусом для бітумів і бітум-полімерних сумішей визначали за методикою, що описана в літературі [172].

2.3. Методики проведення кінетичних досліджень

2.3.1. Методика вивчення кінетики реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та БД. Процес хімічного модифікування ЕД-20 БД вивчали в присутності каталізатора (БТЕАХ, ТМАЙ, ТБАБ, ЦТЕАБ, КОН та каталітичних сумішей, що склалися з гідроксиду калію та четвертинної солі амонію) у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотнім водяним холодильником. У реактор завантажували ЕД-20 та БД у розчині ізопропанолу. До реакційної маси додавали каталізатор, або водний розчин каталізатора, або каталітичну суміш у кількості 5, 10, 20, 30 % мольних у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ЕД-20. Мольне співвідношення ЕД-20 : БД становило 1 : 1. Реакційну суміш витримували за заданої температури (333, 343 або 353 К) впродовж 75 хвилин при неперервному перемішуванні. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в роботі [160]. З реакційного середовища відбирали проби по 1,0 мл через кожні 15

хвилин (0, 15, 30, 45, 60, 75 хв.). Концентрацію епоксидних груп визначали за емпіричною формулою:

$$[C_{\text{еп.гр.}}] = \frac{(V_{\text{хол.}} - V_{\text{роб.}}) \cdot N \cdot K}{V_{\text{пр.}}}; \text{ моль/л} \quad (2.1),$$

де $[C]_{\text{еп. гр.}}$ – концентрація епоксидних груп у розчині, моль/л;

$V_{\text{хол.}}$ – кількість 0,1 N розчину лугу КОН, що був витрачений на титрування “холостої проби” робочого розчину, мл;

$V_{\text{роб.}}$ – кількість 0,1 N розчину лугу КОН, що був витрачений на титрування “робочої проби”, відібраної з реакційної маси, мл;

N – нормальність розчину лугу КОН, 0,1 N;

K – поправочний коефіцієнт до 0,1 N розчину лугу КОН.

$V_{\text{пр.}}$ – об’єм проби (мл), відібраної для аналізу, що становить 1,0 мл.

Експериментально отримані результати використовували для побудови графічних залежностей, з яких визначали ефективні константи швидкості перебігу реакцій між ЕД-20 та БД. Інтерпретація одержаних результатів у координатах рівняння Арреніуса “lg K – 1/T” дозволила визначити ефективну енергію активації реакції.

2.3.2. Методика вивчення кінетики реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та Poly THF-2000. Вивчення кінетики реакції між ЕД-20 та РТНФ, у присутності каталітичної суміші БТЕАХ+КОН, проводили у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотнім водяним холодильником. У реактор завантажували ЕД-20 та РТНФ у розчині ізопропанолу. До реакційної маси додавали 60%-й водний розчин БТЕАХ та 40%-й водний розчин КОН, у кількостях по 5 % мольних у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ЕД-20. Мольне співвідношення ЕД-20 : РТНФ становило 1 : 1. Реакційну суміш витримували за температури 333, 343 або 353 К при неперервному перемішуванні. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в пункті 2.3.1.

2.3.3. Методика вивчення кінетики реакції між пероксидним олігомером (ПО) та БД (або РТНФ). Процес хімічного модифікування ПО БД (РТНФ) вивчали в присутності каталітичної суміші БТЕАХ+КОН або ДАБКО у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотнім водяним холодильником. До реакційної маси додавали 60%-й водний розчин БТЕАХ та 40%-й водний розчин КОН, у кількостях 10, 20 і 30 % мольних, або 15 % мольних ДАБКО у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Мольне співвідношення БД(РТНФ) : ПО становило 1 : 1. Реакційну суміш витримували за заданої температури (323, 333 або 343 К) впродовж 75 хвилин при неперервному перемішуванні. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в пункті 2.3.1.

2.3.4. Методика вивчення впливу тривалості реакції між ПО та БД (РТНФ). Вивчення впливу тривалості реакції між ПО та БД у присутності каталітичної суміші БТЕАХ+КОН проводили у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотнім водяним холодильником. У реактор завантажували ПО та БД (РТНФ) у розчині ізопропанолу. Реакційну суміш витримували за температури 313 К при неперервному перемішуванні. До реакційної маси додавали 60%-й водний розчин БТЕАХ та 40%-й водний розчин КОН, у кількості по 30 % мольних у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Мольне співвідношення БД (РТНФ) : ПО становило 1 : 1. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в пункті 2.3.1.

2.3.5. Методика вивчення кінетики реакції між гідроксилпохідною епоксидної смоли (Олігомер І) та адипіновою кислотою (АК). Процес хімічного модифікування Олігомер І АК вивчали в присутності каталізатора БТЕАХ, у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотнім водяним холодильником. У реактор завантажували Олігомер І та АК в розчині ізопропанолу. До реакційної маси додавали каталізатор, у

кількості 20, 30, 40 % мольних у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи Олігомеру I. Реакційну суміш витримували за заданої температури (353, 343, 333 К) впродовж 75 хвилин при неперервному перемішуванні. Мольне співвідношення Олігомер-I : АК становило 1 : 1. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації карбоксильних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в роботі [160]. З реакційного середовища відбирали проби по 0,5 мл через кожні 15 хвилин (0, 15, 30, 45, 60, 75 хв.). Концентрацію карбоксильних груп визначали за формулою:

$$[C]_{\text{карб.гр.}} = \frac{V_{\text{роб.}} \cdot N \cdot K}{V_{\text{пр.}}}, \text{ моль/л} \quad (2.2),$$

де $[C]_{\text{карб.гр.}}$ – концентрація карбоксильних груп у розчині, моль/ л;

$V_{\text{роб.}}$ – кількість 0,1 N розчину лугу КОН, що витратили на титрування кислотних груп проби, відібраної з реакційної маси, мл;

$V_{\text{пр.}}$ – об'єм проби (мл), відібраної для аналізу, що становить 0,5 мл;

N – нормальність розчину лугу КОН, 0,1 N;

K – поправочний коефіцієнт до 0,1 N розчину лугу КОН.

2.3.6. Методика вивчення впливу тривалості реакції між Олігомер I та АК. Вивчення впливу тривалості реакції між Олігомер I та АК у присутності каталізатора БТЕАХ проводили у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та зворотнім водяним холодильником. У реактор завантажували Олігомер I та АК у розчині ізопропанолу. Реакційну суміш витримували за температури 353 К при неперервному перемішуванні. До реакційної маси додавали БТЕАХ, у кількості 30 % мольних у розрахунку на 1 г-екв. карбоксильної групи АК. Мольне співвідношення Олігомер I : АК становило 1 : 1. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації карбоксильних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в роботі [160]. З реакційного середовища відбирали проби по 0,5 мл через кожну годину (0, 1, 2, 3 і 4 год.). Концентрацію карбоксильних груп визначали за формулою (2.2).

2.3.7. Методика вивчення впливу тривалості реакції між Олігомерами I і III та акриловою кислотою (АкК). Хімічне модифікування цих олігомерів АкК вивчали в присутності каталізатора ТЕА у кількості 1 % мас., гідрохінону – 0,5 % мас., за температури 373 К. Умови вибрані на основі аналізу праць [15, 82, 173]. Мольне співвідношення Олігомер : АкК становило 1 : 1. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в пункті 2.3.1.

2.4. Методики синтезу олігомерів

2.4.1. Синтез олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами (Олігомери I-IV). Синтез таких олігомерів проводили, виходячи із епоксидних смол ЕД-20 і ЕД-24. Як сполуки, що містять гідроксильні групи (СГГ), використовували БД і РТНФ. Синтез проводили у тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, зворотнім холодильником та крапельною лійкою. У реактор, при перемішуванні, завантажували епоксидну смолу, розчинену в ізопропанолі, та каталітичну суміш, що складалася з БТЕАХ, у вигляді 60%-го водного розчину, та КОН, у вигляді 40%-го водного розчину. Реакційну суміш нагрівали до 333 К, і до неї із крапельної лійки впродовж 20 хв. додавали розчин, що складався із діолу, розчиненого в ізопропанолі. Реакційну суміш за вище вказаної температури при перемішуванні впродовж 10 хв. охолоджували до кімнатної температури і нейтралізували 10%-м розчином оцтової кислоти. До суміші додавали хлороформ, і переносили суміш у ділільну лійку. У ділільній лійці виділяли водний шар, а органічний – промивали до відділення каталізатора. Надалі органічний шар переносили в установку для вакуумної відгонки, та відганяли леткі продукти за температури бані (343 К) до постійної маси. В отриманому продукті визначали молекулярну масу (кріоскопія, діоксан), вміст епоксидних груп та гідроксильне число (за методикою, описаною в підрозділах 2.2 і 2.3).

Олігомер I синтезували, виходячи із 100,0 г смоли ЕД-24, 25,2 г БД, 6,4 г БТЕАХ і 0,8 г КОН. Отримано 123,3 г сполуки з M_n 420 г/моль, г. ч.

277 мг КОН/г і е. г. 11,2 %. Продукт розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та в інших органічних розчинниках.

Олігомер II синтезували, виходячи із 100,0 г смоли ЕД-20, 22,0 г БД, 5,4 г БТЕАХ і 1,3 г КОН. Отримано 119,2 г сполуки з M_n 460 г/моль, г. ч. 365 мг КОН/г і е. г. 8,6 %. Продукт розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та в інших органічних розчинниках.

Олігомер III синтезовано, виходячи із 20,0 г смоли ЕД-24, 111,6 г Poly THF-2000, 1,3 г БТЕАХ і 0,31 г КОН. Отримано 128,3 г продукту з M_n 2280 г/моль, г. ч. 53 мг КОН/г і е. ч. 3,3 %. Продукт розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та в інших органічних розчинниках.

Олігомер IV синтезовано, виходячи із 20,0 г смоли ЕД-20, 93,0 г Poly THF-2000, 1,1 г БТЕАХ і 0,7 г КОН. Отримано 109,4 г продукту із M_n 2330 г/моль, г. ч. 72 мг КОН/г і е. ч. 1,9 %. Продукт розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та в інших органічних розчинниках.

2.4.2. Синтез олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами (Олігомери V-VI). Синтез таких олігомерів проводили в тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням та зворотнім холодильником. У реактор завантажували ПО і БД або РТНФ, розчинених в ізопропанолі. Як каталізатор використовували суміш, в склад якої входили БТЕАХ, у вигляді 60%-го водного розчину, та КОН, у вигляді 40%-го водного розчину. Суміш при постійному перемішуванні витримували за температури 323 К протягом 25 годин. Після цього реакційну масу охолоджували до кімнатної температури й нейтралізували 10%-м розчином оцтової кислоти. До реакційної маси додавали толуен, й переносили суміш у ділільну лійку. Після відділення верхнього розчину суміш промивали водою, з метою видалення каталізатора, та переносили у вакуумну установку. За температури 333 К відганяли всі леткі продукти. В отриманих олігомерах визначали молекулярну масу, вміст активного кисню та гідроксильне число.

Олігомер V синтезовано, виходячи із 50,0 г ПО, розчиненого в 100 мл ізопропанолу, 12,6 г БД, 9,6 г БТЕАХ і 2,4 г КОН. Для розділення реакційної

суміші додавали 200 мл толуену. Отримано 57,7 г продукту із M_n 490 г/моль, вмістом активного кисню $[O]_{\text{акт}}$ 1,9 %, г. ч 189 мг КОН/г. У синтезованому олігомері відсутні епоксидні групи. Продукт розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та в інших органічних розчинниках.

Олігомер VI синтезовано, виходячи із 25,0 г ПО, 121 г Poly THF-2000, 4,13 г БТЕАХ і 1,02 г КОН. Отримано 137,68 г аморфної сполуки блідо-жовтого кольору із M_n 2370 г/моль, $[O]_{\text{акт}}$ 1,03 %, г. ч 82 мг КОН/г. У синтезованому олігомері відсутні епоксидні групи. Продукт розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та в інших органічних розчинниках.

2.4.3. Синтез олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами (Олігомер VII). Синтез **Олігомеру VII** проводили наступним чином: у реактор завантажували 50 г Олігомеру I, розчиненого у 100 мл ізопропанолу, 19,0 г АК, розчиненої у 100 мл ізопропанолу, 9,0 г БТЕАХ, розчиненого у 5,8 мл води. Суміш за перемішування нагрівали до 353 К і витримували 4 години. Після цього реакційну масу охолоджували до кімнатної температури. Додавали 200 мл толуену, переносили у ділильну лійку, відмивали каталізатор, та вакуумували суміш за температури 343 К до постійної маси. Отримали 66,8 г в'язкого продукту, розчинного в органічних розчинниках з M_n 560 г/моль, г. ч. 373 мг КОН/г. та к. ч. 98 мг КОН/г

2.4.4. Синтез олігомерів з фрагментом акрилової кислоти та гідроксильними групами (**Олігомери VII-IX**). Синтез таких олігомерів проводили в інертному середовищі, виходячи з Олігомеру I і III та акрилової кислоти. У реактор завантажували Олігомер I або III, АкК, ТЕА (як каталізатор) та гідрохінон. Суміш за постійного перемішування нагрівали до 373 К і витримували впродовж 3 годин. Надалі, реакційну масу охолоджували до кімнатної температури, переносили у ділильну лійку і промивали водою до нейтральної реакції та вакуумували в інертному середовищі за температури 353 К до постійної маси.

Олігомер VIII синтезували, виходячи із 65,0 г Олігомеру I, 12,2 г АкК, 0,78 г ТЕА та 0,2 г гідрохінону. Отримали 75,7 г продукту, розчинного в органічних розчинниках, з M_n 490 г/моль, г. ч. 351 мг КОН/г.

Олігомер IX синтезували, виходячи із 50,0 г Олігомеру III, 2,55 г АкК, 0,5 г ТЕА і 0,2 г гідрохінону. Отримано 51,7 г аморфної сполуки помаранчевого кольору, розчинної в органічних розчинниках, з M_n 2350 г/моль, г. ч. 84 мг КОН/г.

2.5. Методика дослідження структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності синтезованих функційних олігомерів та MDI

Епокси-олігомерні плівки готували внаслідок нанесення суміші на скляні пластинки стандартного розміру. Спочатку відповідний олігомер змішували з MDI. При інтенсивному перемішуванні витримували 5 хв. за нормальних умов. Далі додавали інші компоненти та затвердники (ПЕПА або ТЕТА). Структурування суміші проводили ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 годин, а далі – при нагріванні за різних температур впродовж 90 хвилин. Надалі для структурованих плівок визначали твердість за допомогою маятникового приладу М-3 та вміст гель-фракції за залишком після екстракції подрібнених плівок у ацетоні або хлороформі в апараті Сокслета впродовж 10 годин.

2.6. Методика приготування бітум-полімерних сумішей

Приготування бітум-полімерних сумішей здійснювали на лабораторній установці, принципова схема якої описана в літературі [113]. Для приготування бітум-полімерних сумішей зразки бітуму розігрівали, зважували, завантажували в реактор, далі до нього додавали у рідкому стані зважений модифікатор (синтезований олігомер). Суміш нагрівали до 443 К, 463 К та 483 К і витримували впродовж 30-90 хвилин при постійному перемішуванні.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ФУНКЦІЙНИХ ОЛІОМЕРІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА ДІОЛІВ

Із вище поданого огляду літератури знаходимо, що матеріали на основі епоксидних олігомерів знаходять широке застосування у різноманітних галузях промисловості, оскільки мають унікальний комплекс цінних технологічних та експлуатаційних властивостей.

Водночас, варто відмітити, що з метою покращення властивостей виробів на їхній основі та можливості суміщення з іншими полімерами, такі олігомери модифікують різноманітними як низько-, так і високомолекулярними сполуками. Такі сполуки містять у своїй структурі різні за природою функційні групи, здатні в процесах формування полімерного виробу взаємодіяти між собою за радикальним або конденсаційним механізмами, утворюючи єдину полімерну сітку. Для цього на основі діанових епоксидних смол синтезовано олігомери, які містять у своїй структурі пероксидні, карбоксильні, метакрилові та інші функційні групи.

Враховуючи те, що синтезу олігомерів, які б одночасно містили у своїй структурі вільні первинну гідроксильну та інші функційні групи, приділяють недостатньо уваги, то у даному розділі розглянуто можливість отримання нових похідних епоксидних олігомерів.

Наявність у молекулах олігомерів вільних первинних та вторинних гідроксильних груп дає можливість використовувати їх у виробництві нових типів уретанових полімерів, при створенні композиційних матеріалів за участю діізоціанатів, епоксидів, аміносполук тощо.

У зв'язку з цим, у даному розділі розглянуто можливість одержання гідроксилвмісних олігомерів на основі епоксидних смол. Вихідними сполуками для синтезу функційних похідних були вибрані діанові епоксидні смоли ЕД-20, ЕД-24, пероксидна та гідроксильні похідні епоксидної смоли ЕД-24, що містять реакційноздатні епоксидні групи. Модифікаторами вищенаведених сполук

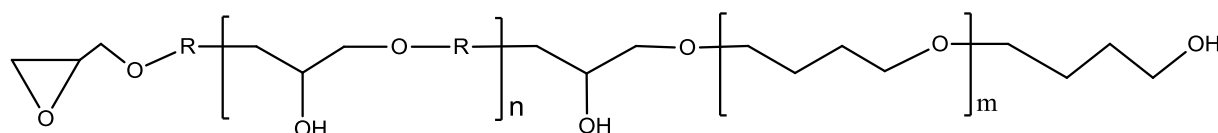
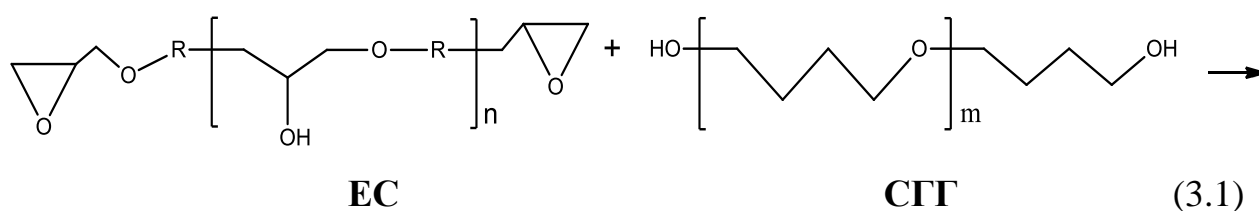
слугували 1,4-бутандіол, олігоетер Poly THF-2000, адипінова та акрилова кислоти – сполуки, що містять рухомий атом водню.

Дослідження із встановлення основних закономірностей одержання гідроксилвмісних олігомерів на основі епоксидних смол розглянуто нижче.

3.1. Закономірності одержання функційних олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами

3.1.1. Вплив природи та кількості каталізатора на протікання реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та СГГ. Олігомери, що містять у своїй структурі вільні епоксидну, первинну і вторинні гідроксильні групи, можуть використовуватися для створення полімерних матеріалів із комплексом заданих властивостей. Особливістю таких сполук є те, що у їхній структурі одночасно наявні високореакційний тричленний цикл, який також здатний до гомополімеризації, та первинна гідроксильна група, яка порівняно легко реагує з ізоціанатами із утворенням уретанів.

Синтез функційних олігомерів на основі епоксидних смол та діолів можна показати таким рівнянням:



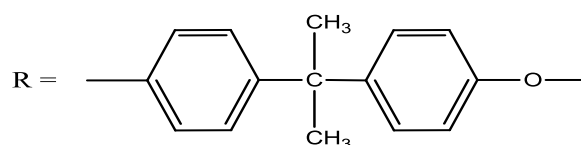
Олігомер I-IV

де $n = 2, m = 0$ (Олігомер II);

$n = 2, m = 26-28$ (Олігомер IV);

$n = 0, m = 0$ (Олігомер I);

$n = 0, m = 26-28$ (Олігомер III);



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 Poly THF-2000. Відомо [88], що як каталізатори реакції між епоксидною смолою та сполукою, що містить рухомий атом водню, можна використовувати неорганічні основи, кислоти Льюїса та четвертинні амонієві солі. Водночас, аналізуючи дані, наведені в літературі [15], знаходимо, що у випадку кислот Льюїса реакція взаємодії епоксидного кільця із сполукою, що містить рухомий атом водню, приводить до вичерпування епоксидних груп, тобто, в даному випадку має місце приєднання до епоксидної смоли сполуки з рухомим атомом водню, а також полімеризація за епоксидними групами вихідної смоли. Це вказує на те, що для досягнення поставленої мети застосування кислот Льюїса як каталізаторів неможливе. З іншого боку, при використанні неорганічних основ (NaOH, KOH) значно зростає тривалість проведення такого синтезу, при чому важко регулювати заміну однієї епоксидної групи на фрагмент модифікатора [88].

Аналогічні результати отримано при використанні, як каталізатор, четвертинних амонієвих солей. Процес триває 15-20 год., і при цьому спостерігається більш як половина заміщених епоксидних груп на фрагмент модифікатора. Водночас, у літературі існують дані про те, що при використанні каталітичної суміші, яка складається із четвертинної солі амонію та гідроксиду калію, у певному співвідношенні можливе зменшення як тривалості реакції, так і можливості регулювання заміни однієї епоксидної групи на фрагмент модифікатора. При вивченні реакції (3.1) як каталізатор використано суміш, що складалася із четвертинної солі та KOH у різних молярних співвідношеннях. Крім того, для порівняння, вивчали окремо четвертинну сіль або KOH. Як реакційне середовище слугували ізопропанол та толуен. Закономірності синтезу олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами вивчали на прикладі реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та БД або РТНФ за методикою 2.3.1, а отримані результати подані на рис 3.1-3.5 і табл. 3.1.

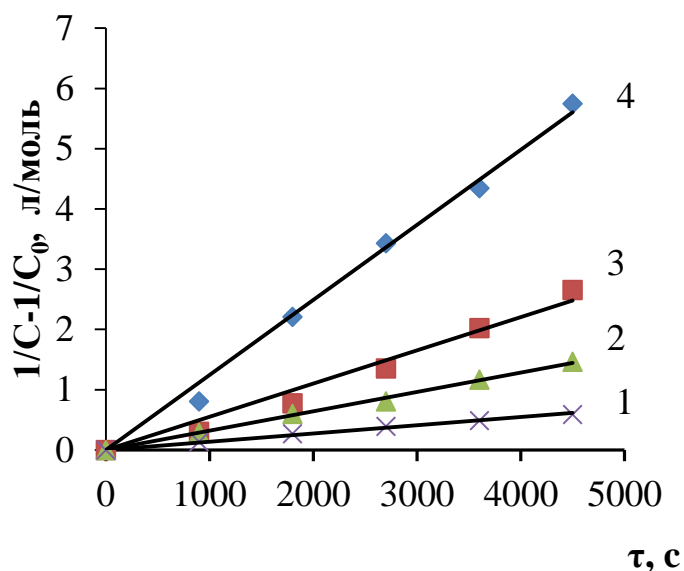


Рис. 3.1. Анаморфози кінетичних кривих для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К в середовищі ізопропанолу. Каталізатор КОН у кількості: 5 (1), 10 (2), 20 (3), і 30 (4) % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20. Співвідношення ЕД-20 : БД рівне 1 : 1 молі

Таблиця 3.1

Ефективні константи швидкості реакції смоли ЕД-20 із СГГ

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

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

Аналізуючи результати з використанням, як реакційне середовище, толуену знайдено, що в процесі дослідження спостерігалось виділення із реакційної маси продуктів реакції, що утруднювало вивчення закономірностей реакції (3.1). Тому, надалі, як реакційне середовище, був використаний ізопропанол. Дослідження показали, що використання чистого БТЕАХ навіть в кількості 30 % мольних за температури 353 К впродовж 1,5 години не приводить до зміни концентрації епоксидних груп при вивченні реакції між смолою ЕД-20 та БД. У той же час, використання чистого КОН в кількості 30 % мольних викликає реакцію між вище вказаними компонентами (рис. 3.1 і табл. 3.1.), але при цьому спостерігається протікання побічних реакцій, про що свідчить сильне потемніння реакційної маси. Зменшення кількості гідроксиду калію приводить до зменшення кількості побічних реакцій, але при цьому значно понижується швидкість реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та БД.

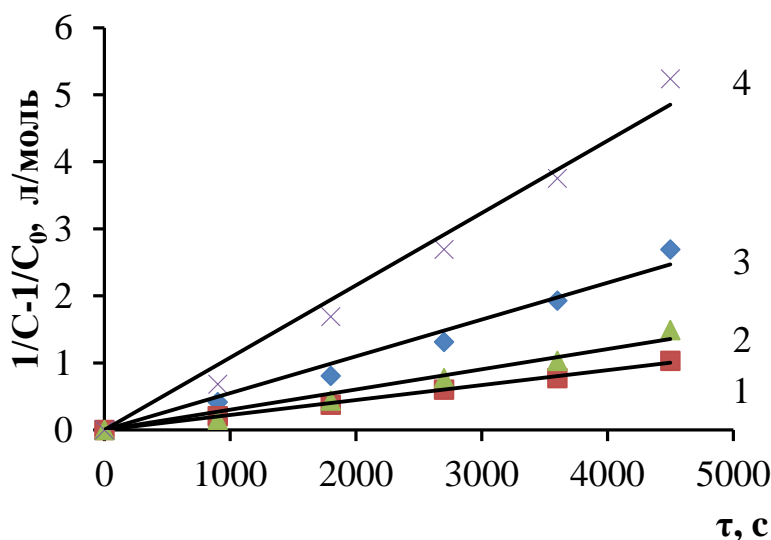


Рис. 3.2. Анаморфози кінетичних кривих для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К в середовищі ізопропанолу та каталітичної суміші: ТМАЙ + КОН (1), ЦТМАБ + КОН (2), ТБАБ + КОН (3), і БТЕАХ + КОН (4) у співвідношенні 1 : 1 молі та кількості четвертинної амонієвої солі 5 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20. Співвідношення ЕД-20 : БД рівне 1 : 1 молі

Поряд з цим, аналізуючи результати, представлені на рис. 3.2 і табл. 3.1, знаходимо, що для протікання реакції між смолою ЕД-20 і БД можна успішно використовувати каталітичну систему, що складалася із четвертинної солі

амонію і гідроксиду калію у стехіометричному співвідношенні. При чому, як свідчать результати, подані в табл. 3.1, вміст КОН у такій суміші є значно менший, у порівнянні із чистим КОН, а швидкість реакції практично у 4-8 разів є більшою.

Виходячи з рис. 3.2, можна зробити висновок, що реакція між епоксидною смолою ЕД-20 та БД в присутності каталітичної системи четвертинна сіль + КОН практично описана рівнянням другого порядку.

Надалі, аналізуючи природу четвертинної солі у каталітичній суміші (рис. 3.2, табл. 3.1), знаходимо, що із усіх використаних солей найефективнішою є суміш, в склад якої входить БТЕАХ, а найменшою – що складається із ЦТМАБ. З табл. 3.1 також видно, що швидкість реакції між смолою ЕД-20 з олігоестером Poly THF-2000 у порівнянні з БД є значно меншою.

Отримані результати дають підстави вважати, що фактично каталізатором реакції смоли ЕД-20 з СГГ є гідроксид, утворений внаслідок такої реакції:



Утворений за такою реакцією органічний гідроксид, у порівнянні з неорганічним гідроксидом (КОН), є значно ефективнішим каталізатором реакції епоксидної смоли з гідроксилвмісною сполукою.

На можливість утворення органічного гідроксиду та його вплив на протікання реакції між смолою ЕД-20 та БД свідчать отримані ефективні константи швидкості реакції (табл. 3.1). Так, у випадку стехіометричної кількості БТЕАХ і КОН (рис. 3.3), $K_{\text{еф}}$ реакції між смолою ЕД-20 та БД становить $(11,0 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ л/ (моль *с). Збільшення вдвічі вмісту гідроксиду калію у такій суміші практично не приводить до підвищення швидкості реакції. Водночас, зменшення співвідношення БТЕАХ : КОН, яке складає 1,0 : 0,5, понижує швидкість такої реакції.

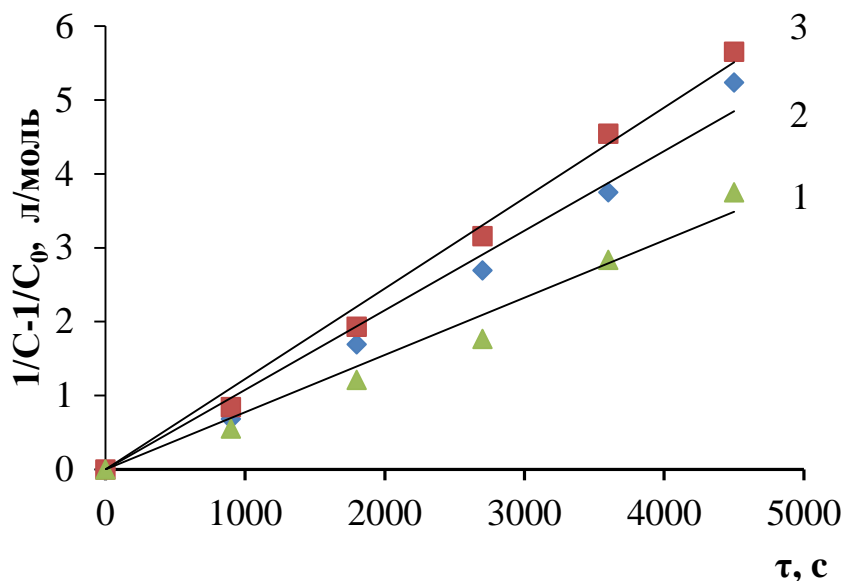


Рис. 3.3. Анаморфози кінетичних кривих для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К в середовищі ізопропанолу та каталітичної суміші: БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 0,5 молі (1), БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 1 (2) і БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 2 молі (3) та кількості четвертинної амонієвої солі 5 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20. Співвідношення ЕД-20 : БД рівне 1 : 1 молі

Аналізуючи результати із вивчення впливу природи та кількості каталізатора на швидкість реакції між смолою ЕД-20 та БД, знаходимо, що за досліджуваних умов реакція між вказаними компонентами в присутності 30 % мольних БТЕАХ за температури 353 К не протікає. Зменшення температури реакції до 343 К може досягатися при використанні 30 % мольних КОН, але при цьому протікають побічні реакції, зокрема, гідроліз епоксидних груп, їх полімеризація тощо [15]. 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. Варто відзначити, що кількість використаних БТЕАХ та КОН складає всього 5 % мольних на 1г-екв. епоксидної групи смоли.

3.1.2. Вплив температури на протікання реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та СГГ. Відомо [86], що температура реакції суттєво впливає на протікання хімічних процесів. Вище були представлені результати досліджень між ЕД-20 та БД за температури 343 К. З метою встановлення впливу температури на протікання реакції (3.1) і визначення ефективної енергії

активації вивчено взаємодію між епоксидною смолою ЕД-20 та БД або РТНФ за температури 333, 343 та 353 К. Як каталізатор використано каталітичну систему, що складалася із БТЕАХ+КОН в кількості по 5 % мольних у розрахунку на 1 г-екв. епоксидних груп ЕД-20. Методику проведення досліджень описано в пункті 2.3.1, а отримані результати наведено на рис. 3.4-3.7 і табл. 3.2.

З наведених на рис. 3.4 і 3.5 результатів, як і слід було очікувати, встановлено, що підвищення температури приводить до збільшення швидкості реакції між епоксидною смолою ЕД-20 та СГГ.

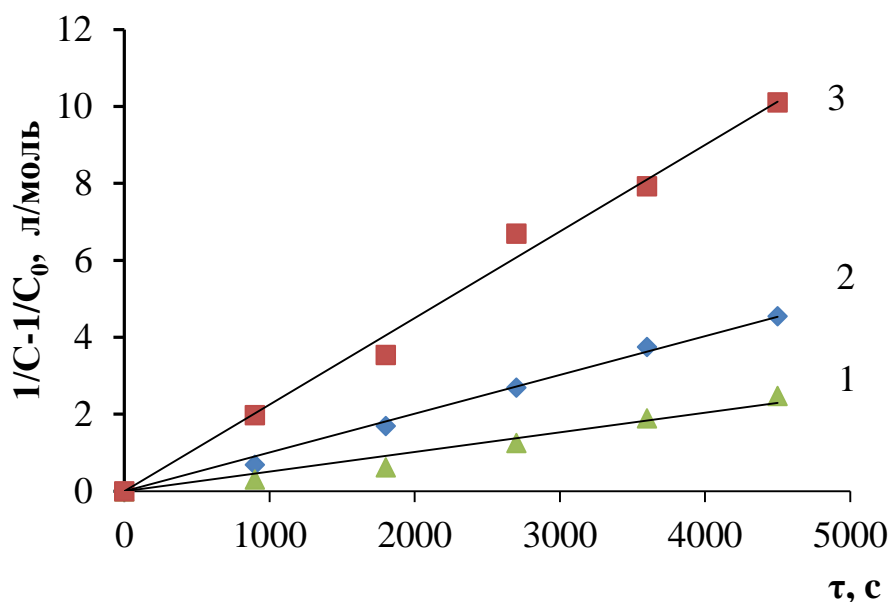


Рис. 3.4. Анаморфози кінетичних кривих для реакції смоли ЕД-20 з БД за температури: 333 (1), 343 (2) і 353 (3) у середовищі ізопропанолу при використанні каталізатора БТЕАХ і КОН у кількостях по 5 % мольн. у розрахунку на 1г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20. Співвідношення ЕД-20 : БД рівне 1 : 1 молі

Аналізуючи дослідження із встановлення впливу тривалості реакції на зміну концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі (рис 3.4 і 3.5), з'ясовано, що за 333 К зменшення концентрації епоксидних груп наполовину досягається за 35 хв., за 343 К – за 25 хв., а за 353 К – за 15 хв.

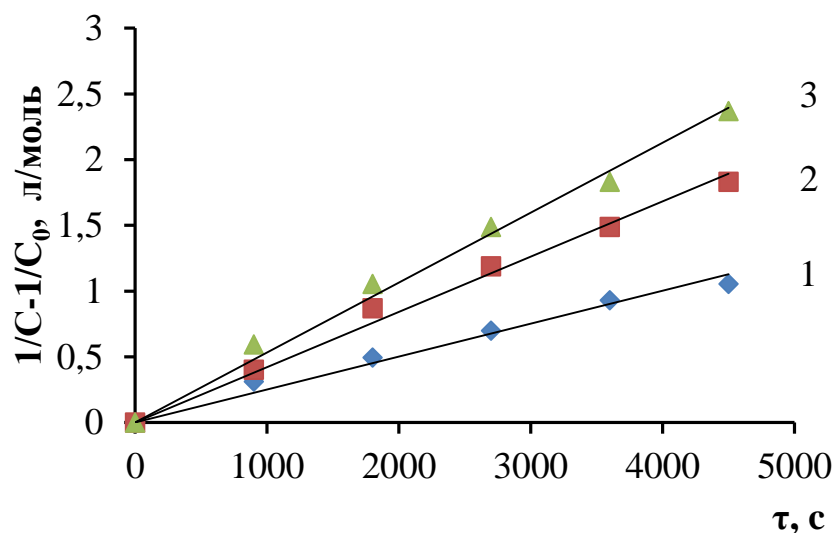


Рис. 3.5. Анаморфози кінетичних кривих для реакції смоли ЕД-20 з Poly THF-2000 за температури: 333 (1), 343 (2) і 353 (3) в середовищі ізопропанолу при використанні каталізатора БТЕАХ і КОН у кількостях по 5 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20. Співвідношення ЕД-20 : Poly THF-2000 рівне 1 : 1 молі

Таблиця 3.2

Ефективні константи швидкості реакції смоли ЕД-20 із СГГ

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв. епоксидної групи смоли ЕД-20	Температура реакції, К	СГГ	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	333	БД	$4,0 \pm 0,70$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	$11,0 \pm 0,49$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	353	БД	$30,0 \pm 1,40$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	333	Poly THF-2000	$2,52 \pm 0,22$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	Poly THF-2000	$4,42 \pm 0,25$
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	353	Poly THF-2000	$5,73 \pm 0,31$

Примітки: Співвідношення смола ЕД-20 : СГГ рівне 1 : 1 молі. БТЕАХ використовували у вигляді 60%-го водного розчину, КОН – у вигляді 40%-го розчину.

Інтерпретація отриманих результатів в координатах Арреніуса (рис. 3.6 і 3.7) дала можливість визначити енергію активації реакції між смолою ЕД-20 та БД або олігоетером Poly THF-2000, відповідно.

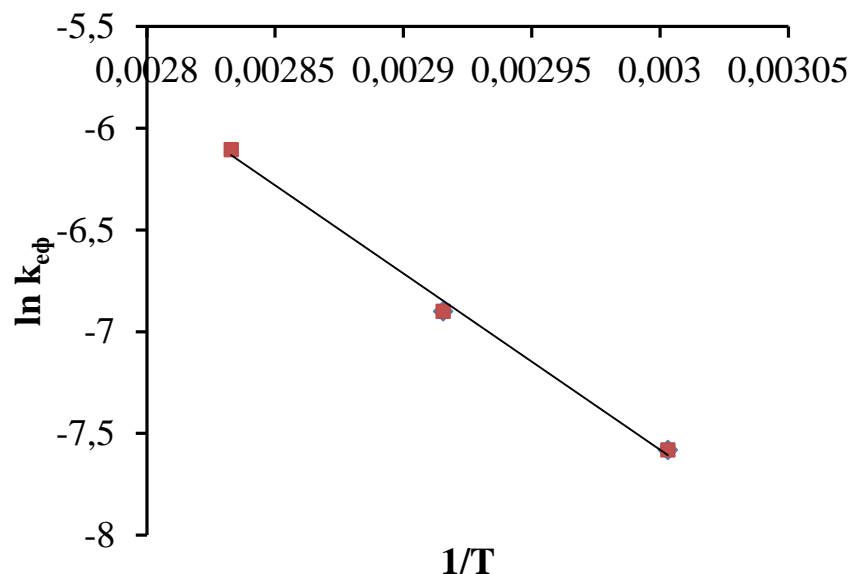


Рис. 3.6. Залежність $\ln K_{\text{eff}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії ЕД-20 з БД у середовищі ізопропанолу в присутності по 5 % мольн. БТЕАХ+КОН у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ЕД-20

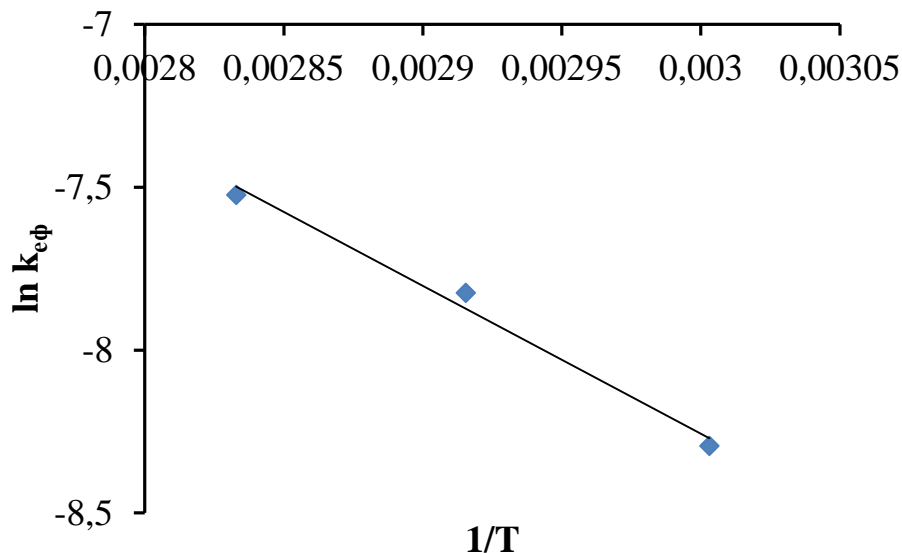


Рис. 3.7. Залежність $\ln K_{\text{eff}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії ЕД-20 з Poly THF-2000 в середовищі ізопропанолу в присутності по 5 % мольн. БТЕАХ+КОН у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ЕД-20

Із рис. 3.6 і 3.7 знаходимо, що ефективна енергія активації смоли ЕД-20 з БД становить $73 \pm 3,3$ кДж/моль (рис 3.6), а у випадку Poly THF-2000 – $37 \pm 2,9$ кДж/моль (рис. 3.7).

Визначено порядок за каталізатором, 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. 3.8 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 раз 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.

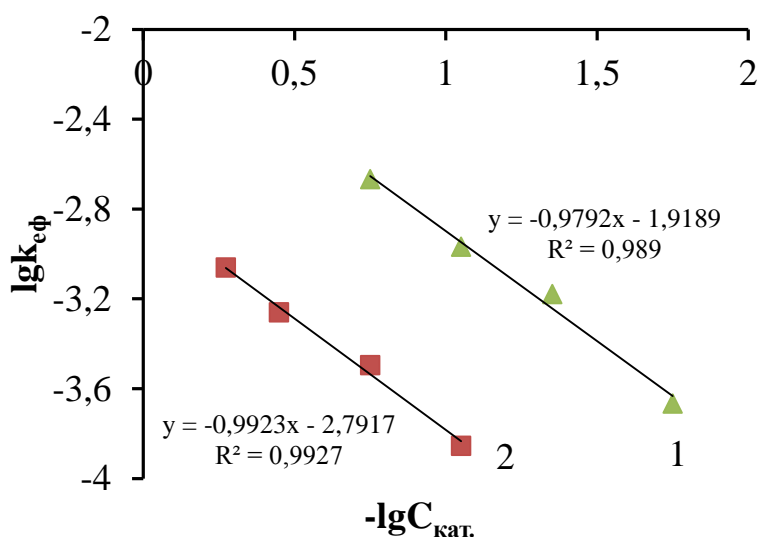


Рис. 3.8 Визначення порядку реакції за каталізатором та константи швидкості, використовуючи залежність $\lg k_{\text{еф}}$ від $\lg C_{\text{кат}}$ для реакції між ЕД-20 та БД (температура процесу – 363 К)

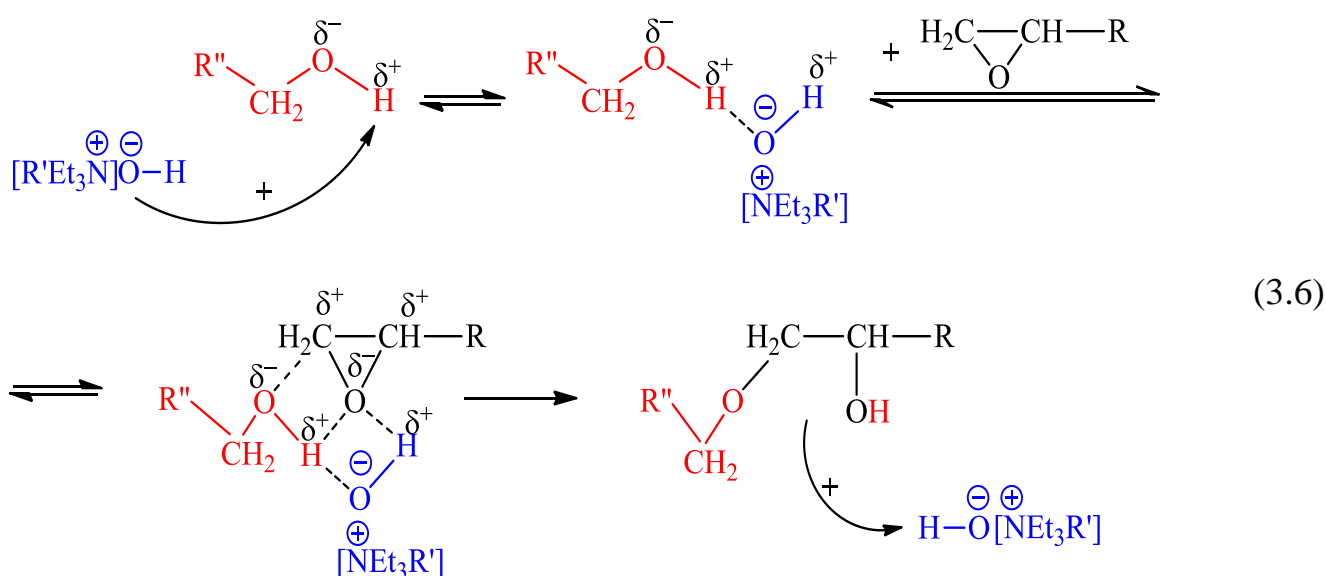
1 - БТЕАХ+КОН;
2 – КОН.

3.1.3. Механізм взаємодії епоксидної смоли з гліколями в присутності каталітичної системи четвертинна амонієва сіль + гідроксид калію. У праці [126] розглянуто механізм взаємодії епоксидів з аліфатичними спиртами в присутності бензилдиетиламіну. У нашому випадку, як епоксид використано сполуку, що містить реакційноздатні групи з двох кінців молекули. Як спиртовий компонент застосовано гліколі. Виходячи із поставленої задачі,

реакцію між діепоксидом та гліколем необхідно проводити таким чином, щоб приєднання відбулося із збереженням однієї епоксидної групи. У випадку бензилдиетиламіну можливе одночасне розкриття всіх епоксидних груп. З іншого боку, з літератури відомо [100-102], що у випадку використання як каталізатор суміші, що складається із четвертинної амонієвої солі та гідроксиду калію, можлива реакція, яка приводить до приєднання сполуки, що містить рухомий атом водню, з одного кінця із збереженням другої епоксидної групи. І тільки після повної заміни однієї групи на фрагмент сполуки із рухомих атомом водню відбувається реакція з іншою епоксидною групою.

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 чиста 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, який утворюється згідно (3.5).



Органічний гідроксид взаємодіє з молекулою діолу, збільшуючи поляризацію O—H 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 O—H 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.

3.1.4 Синтез олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами. Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу олігомерів I-IV. Вихідними даними для створення методики синтезу таких олігомерів були наступні:

- температура реакції – 323 К;
- тривалість реакції – 35 хвилин;
- каталізатор – каталітична суміш БТЕАХ у вигляді 60%-го водного розчину + КОН у вигляді 40%-го водного розчину;
- кількість БТЕАХ+КОН – 5 % мольних на γ -екв. епоксидної групи;
- співвідношення ЕД-20 (ЕД-24) : БД (Poly THF-2000) рівне 1 : 1 моль, відповідно;
- реакційне середовище – ізопропанол.

Методику синтезу олігомерів I-IV описано у підрозділі 2.4, а їхню характеристику подано в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Характеристика олігомерів з вільною епоксидною та гідроксильними групами

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

Примітка: гідроксильне число синтезованих олігомерів розраховано за результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (див. розділ 4).

Отримані олігомери являють собою в'язкі продукти світло-жовтого кольору (олігомер I і II), або аморфні продукти білого кольору (олігомер III і IV), розчинні в більшості органічних розчинників. Структуру синтезованих олігомерів та їхні властивості розглянуто у розділі 4. Можливість використання олігомерів вивчено у розділі 5.

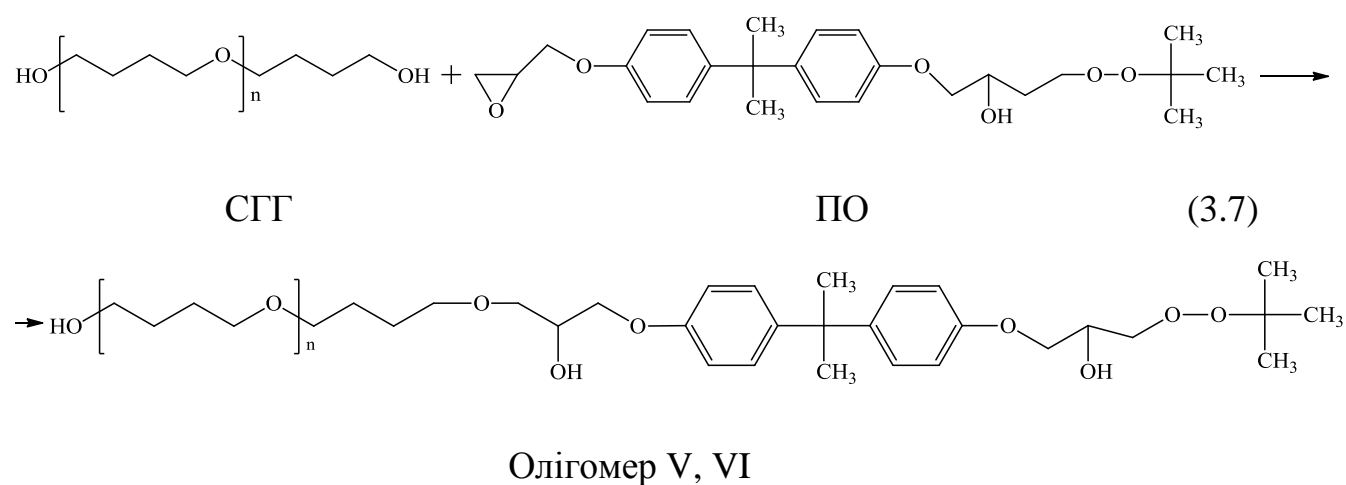
3.2. Закономірності одержання функційних олігомерів з вільними пероксидною та гідроксильними групами

Розширення області застосування полімерів у різних галузях промисловості, а також підвищення вимог до експлуатаційних характеристик виробів на їхній основі, вимагає як створення нових високомолекулярних сполук, так і покращення властивостей існуючих. Формування структури більшості полімерних систем і композицій відбувається у присутності сполук, здатних, за певних температурних умов, слугувати джерелом вільних радикалів. До них, насамперед, належать мономери або олігомерні сполуки, що містять пероксидні чи гідрпероксидні групи. Наявність у молекулах таких сполук, крім –O–O– зв'язків, інших функціональних груп, дає змогу керувати

процесами отримання полімерів для створення матеріалів з наперед заданими властивостями.

Як вихідну сполуку для синтезу олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами використано олігомер, який містить у своїй структурі вільну епоксидну та пероксидну групи (ПО). Гідроксилвмісними сполуками слугували 1,4-бутандіол (БД) та політетрагідрофуран (РТНФ).

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



де $n=0$ (Олігомер V);

$n=26-28$ (Олігомер VI).

Для встановлення умов синтезу гідроксил-пероксидного олігомеру (олігомер V, VI) вивчено вплив природи та кількості каталізатора, температури та тривалості реакції на швидкість протікання реакції між ПО та БД або олігоетером PolyTHF-2000 за методикою, описаною у пункті 2.3.3, а отримані результати подані на рис. 3.8-3.14 та в табл. 3.4 і 3.5.

3.2.1. Вплив природи та кількості каталізатора на протікання реакції між ПО та СГГ. Для вивчення реакції (3.12) як каталізатор вивчали БТЕАХ, КОН, ДАБКО та каталітичну суміш, що складалася із БТЕАХ+КОН у мольному співвідношенні 1 : 1. Отримані при цьому результати наведені на рис. 3.9 і табл. 3.4.

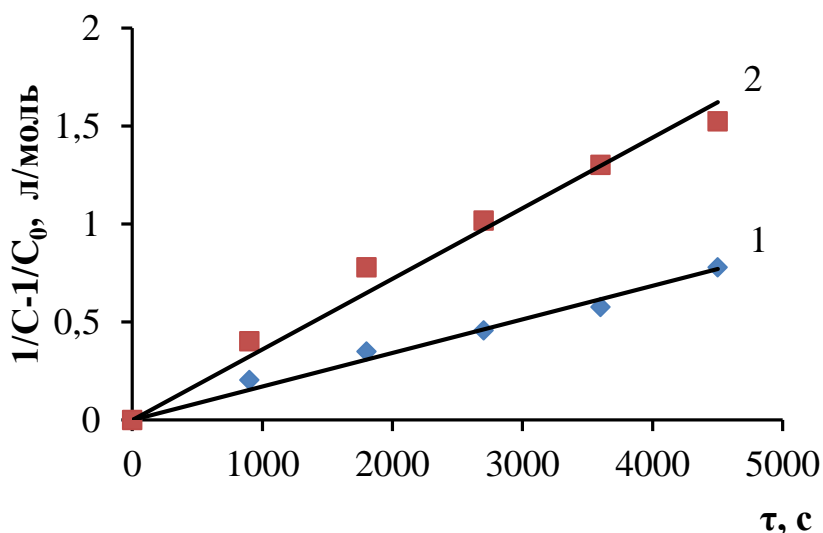


Рис. 3.9. Анаморфози кінетичних кривих для реакції БД з ПО за 333 К у середовищі ізопропанолу. Каталізатор БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 1 молі та кількості БТЕАХ 30 (1) і 40 (2) % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Співвідношення БД : ПО рівне 1 : 1 молі

Отримані експериментальні результати показали, що за температури 343 К впродовж 75 хв. при використанні БТЕАХ й КОН у кількості 20 % мольних та 15 % мольних ДАБКО у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО реакція між ПО та СГГ не протікає. Підвищення температури реакції вище 343 К є небажаним, позаяк висока температура призводить до часткового розкладу пероксидних груп ПО.

Таблиця 3.4

Ефективні константи швидкості реакції ПО із СГГ

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв. епоксидної групи ПО	Температура реакції, К	СГГ	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
БТЕАХ, 20 + КОН (1:1)	343	БД	Реакція не протікає
БТЕАХ, 20 + КОН (1:1)	343	Poly THF-2000	Реакція не протікає
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	333	БД	$1,81 \pm 0,23$
БТЕАХ, 40 + КОН (1:1)	333	БД	$3,44 \pm 0,51$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	333	Poly THF-2000	$2,06 \pm 0,15$

Інші результати досягнені при використанні, як каталізатор, каталітичної суміші, що складалася із БТЕАХ + КОН у мольному співвідношенні 1 : 1 (табл. 3.4).

Водночас, виходячи із даних, наведених в табл. 3.4, слід відмітити, що реакція (3.12) протікає лише у випадку використання БТЕАХ+КОН у кількості по 30% мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Вплив кількості каталітичної суміші на швидкість протікання такої реакції ілюструють результати, наведені на рис. 3.9.

3.2.2. Вплив температури та тривалості на протікання реакції між ПО та СГГ. У пункті 3.2.1 наведено результати досліджень, які, з використанням каталітичної системи БТЕАХ+КОН, проводили за 333 К. Тому надалі, з метою встановлення впливу температури на протікання реакції (3.12) та визначення її енергії активації вивчено взаємодію ПО з СГГ за температури 323 К та 343 К. Отримані при цьому результати наведено на рис 3.10 і 3.11 та в табл. 3.5.

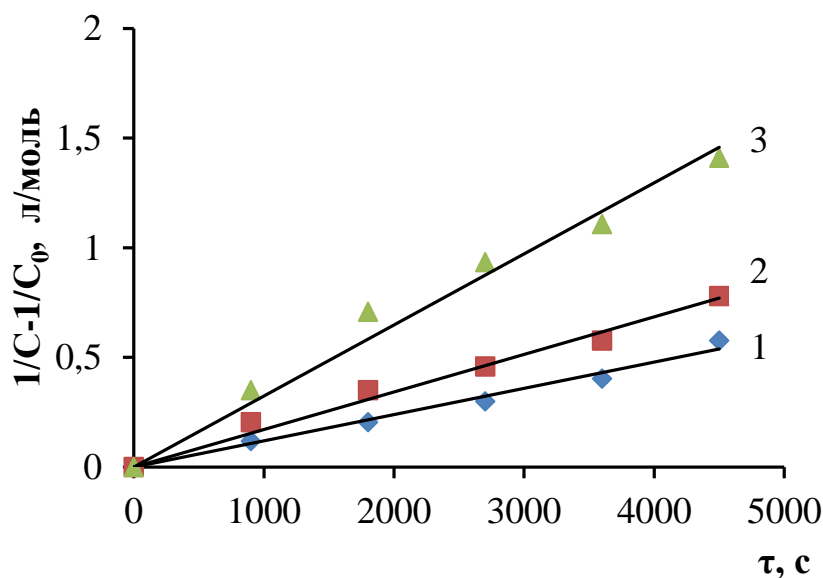


Рис. 3.10. Анаморфози кінетичних кривих для реакції БД з ПО в середовищі ізопропанолу за температури 323 (1), 333 (2) , 343 К (3) та в присутності БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 1 молі та кількості БТЕАХ 30 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Співвідношення БД : ПО рівне 1 : 1 молі

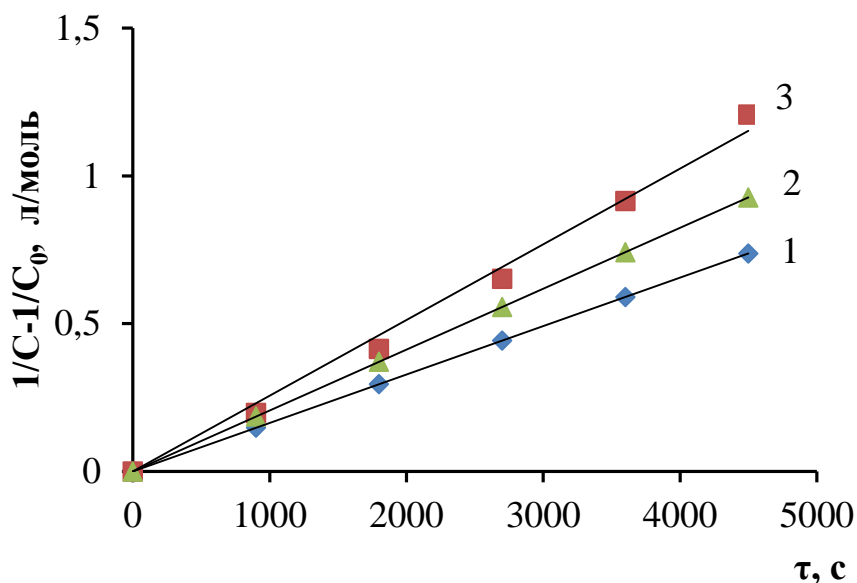


Рис. 3.11. Анаморфози кінетичних кривих для реакції PolyTHF 2000 з ПО в середовищі ізопропанолу за температури 323 (1), 333 (2), 343 К (3) та в присутності БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 1 молі та кількості БТЕАХ 30 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Співвідношення PolyTHF 2000 : ПО рівне 1 : 1 молі

Таблиця 3.5

Ефективні константи швидкості реакції ПО із СГГ

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв. епоксидної групи ПО	Температура реакції, К	СГГ	$K_{\text{сф}} \cdot 10^4$, 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	Poly THF-2000	$2,6 \pm 0,15$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	333	Poly THF-2000	$2,0 \pm 0,12$
БТЕАХ, 30 + КОН (1:1)	323	Poly THF-2000	$1,6 \pm 0,11$

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

Порівнюючи дані, наведені в табл. 3.5 і рис. 3.10, із результатами, поданими в табл. 3.1 і рис 3.2, знаходимо, що швидкість реакції приєднання гліколю до першої групи смоли є значно більшою, ніж приєднання такого ж

гліколю до другої епоксидної групи (приєднання молекули СГГ до ПО). Це підтверджує міркування, що реакційна здатність епоксидних груп не є однаковою.

З отриманих результатів визначаємо, що кількість каталітичної суміші, яка складається з БТЕАХ+КОН (1 : 1), повинна становити по 30 % мольн. на 1 г-екв. епоксидної групи ПО кожного із компонентів.

Із рис. 3.10 і 3.11 знаходимо, що реакція між СГГ і ПО вже за температури 323 К сповільнюється. З іншого боку, враховуючи присутність у ПО та продукті, який утворюється внаслідок реакції (Олігомер V, VI), пероксидних груп, проведення реакції за схемою (3.2) за температури вище 343 К небажане, внаслідок можливого розкладу лабільних $-O-O-$ зв'язків, що містяться у цих сполуках.

Інтерпретація розрахованих із рис. 3.10 і 3.11 ефективних констант швидкостей реакції в Арреніусівських координатах (рис. 3.12 і 3.13) дала можливість розрахувати енергію активації реакції ПО з БД або PolyTHF 2000 у присутності каталітичної системи, що складається із БТАХ+КОН, яка має значення $46 \pm 2,7$ кДж/моль і $23 \pm 2,6$ кДж/моль, відповідно.

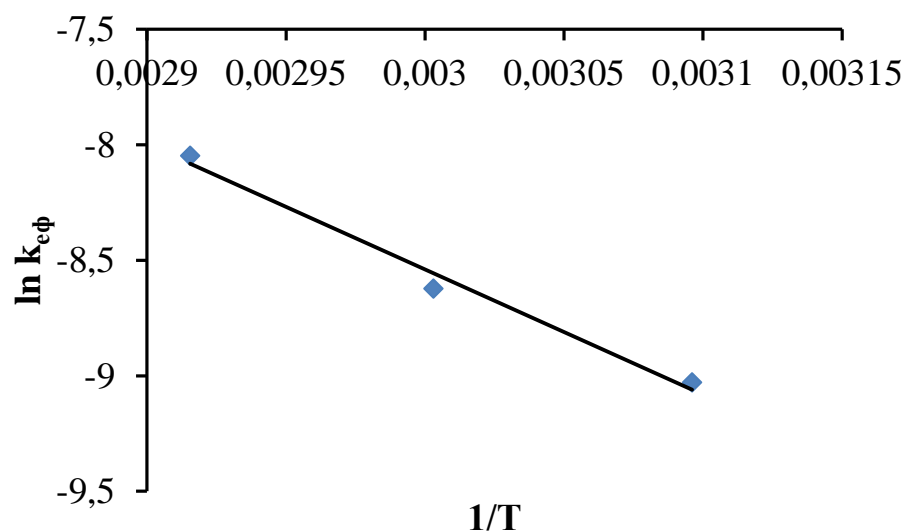


Рис. 3.12. Залежність $\ln K_{\text{эф}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії ПО з БД в середовищі ізопропанолу в присутності по 30 % мольн. БТЕАХ+КОН у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО

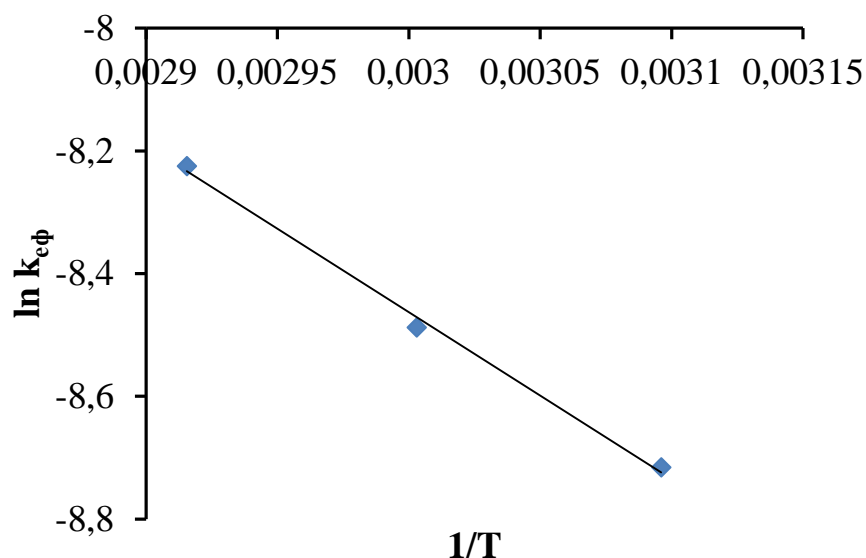


Рис. 3.13. Залежність $\ln K_{\text{эф.}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії ПО з Poly THF-2000 в середовищі ізопропанолу в присутності по 30 % мольн. БТЕАХ+КОН у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО

Аналізуючи результати, наведені в табл. 3.5, знаходимо, що швидкість реакції між ПО та БД за температури 323 К, у порівнянні із 343 К, практично втричі менша. Аналогічно, у випадку, коли як гліколь використаний РТНФ, ця різниця становить 1,5 рази. З іншого боку, ефективні константи швидкості реакції мають невисокі значення, а це свідчить про те, що такі реакції є довготривалими. Крім того, як видно з табл. 3.5, у каталітичній суміші міститься достатньо велика кількість КОН. Водночас, з літератури відомо [88], що при проведенні реакції вже за 323 К в присутності сильної основи можливий частковий розклад пероксидних груп як у вихідному ПО, так і у синтезованих на їх основі олігомерних продуктів. Тому, для встановлення тривалості реакції між ПО та СГГ вибрано температуру проведення процесу 323 К.

Вивчення впливу тривалості реакції на зміну концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі проводили за методикою, описаною у пункті 2.3.4. Одержані експериментальні результати наведені на рис. 3.14 і 3.15.

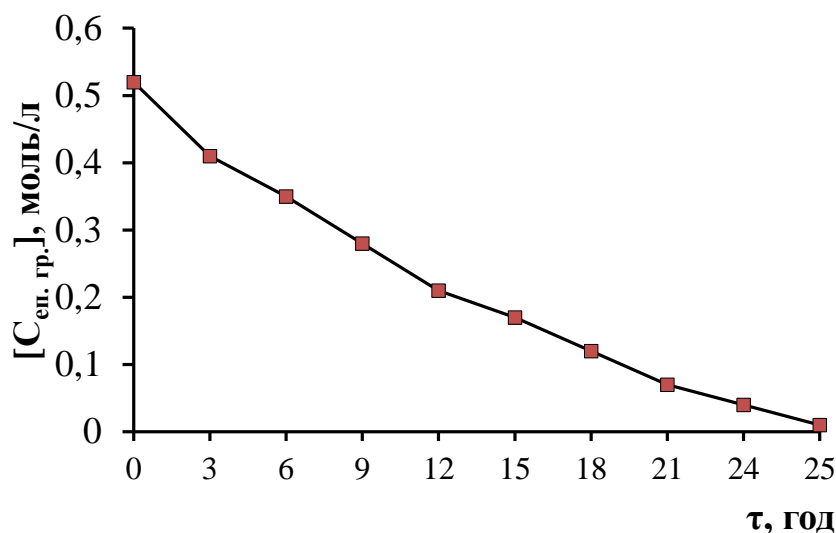


Рис. 3.14. Залежність зміни концентрації епоксидних груп ($C_{\text{еп. гр.}}$) від тривалості (τ) для реакції БД з ПО за температури 323 К у середовищі ізопропанолу та в присутності БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 1 молі і кількості БТЕАХ 30 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Співвідношення БД : ПО рівне 1 : 1 молі

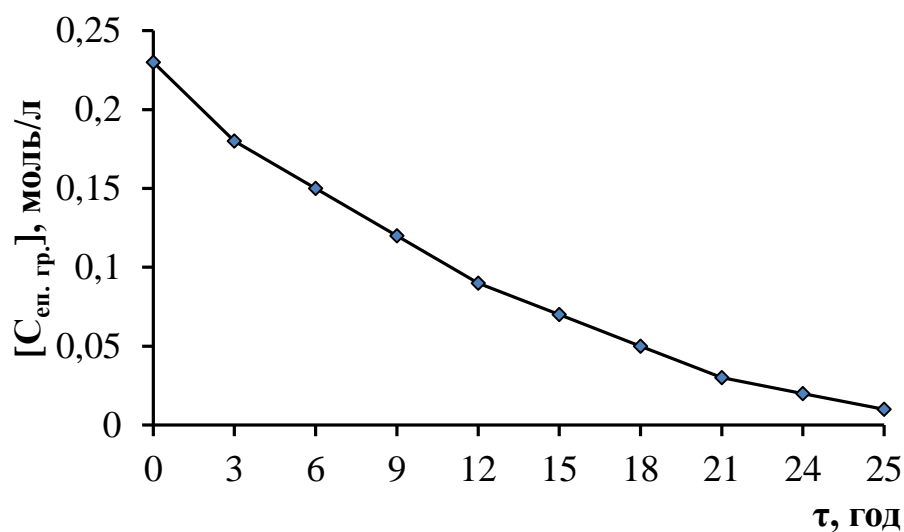


Рис. 3.15. Залежність зміни концентрації епоксидних груп ($C_{\text{еп. гр.}}$) від тривалості (τ) для реакції PolyTHF 2000 з ПО за температури 323 К у середовищі ізопропанолу та в присутності БТЕАХ + КОН у співвідношенні 1 : 1 молі і кількості БТЕАХ 30 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Співвідношення PolyTHF 2000 : ПО рівне 1 : 1 молі

Із рис. 3.14 і 3.15 знаходимо, що повне вичерпування епоксидних груп у реакційному середовищі досягається за 25 год. Наведені на цих же рисунках результати вкотре підтверджують вищенаведені міркування про те, що заміна другої епоксидної групи смоли є довготривалим процесом.

3.2.3. Синтез олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами. Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу олігомерів V, VI. Вихідними даними для створення методики синтезу були наступні:

- температура реакції – 323 К;
- тривалість реакції – 25 годин;
- каталізатор – каталітична суміш БТЕАХ у вигляді 60%-го водного розчину + КОН у вигляді 40%-го водного розчину;
- кількість БТЕАХ + КОН – 30 % мольних на г-екв. епоксидної групи;
- співвідношення ПО : БД (Poly THF-2000) рівне 1 : 1 моль, відповідно;
- реакційне середовище – ізопропанол.

Методику синтезу олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами описано у підрозділі 2.4.

Таблиця 3.6

Характеристика олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами

Вихідна сполука	СГГ	Характеристика олігомерів				
		Позначення оліомеру	Mn, г/моль	[O] _{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: гідроксильне число синтезованих олігомерів розраховано за результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (див. розділ 4).

Отриманий олігомер-V являє собою в'язкий продукт темно-помаранчевого кольору, розчинний в більшості органічних розчинників. Олігомер-VI – аморфний продукт помаранчевого кольору, розчинний в більшості органічних розчинників. Структуру синтезованих олігомерів та їхні властивості розглянуто в розділі 4. Можливість використання олігомерів вивчено у розділ 5.

Узагальнюючи кінетичні дані щодо отриманих параметрів залежності Арреніуса для реакцій взаємодії ЕС або ПО з діолами встановлено, що в

даному випадку існує кінетичний компенсаційний ефект (*ККЕ*), який відображено на рис. 3.16.

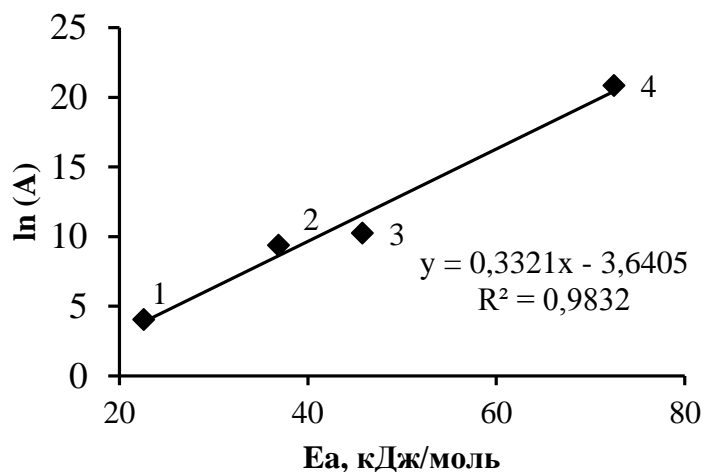


Рис. 3.16 Кінетичний компенсаційний ефект для реакцій взаємодії ЕС або ПО з діолами при каталізі системою БТЕАХ+КОН за співвідношенням між $\ln A$ від E_a :
 1 – РТНФ+ПО;
 2 – РТНФ+ЕС ;
 3 – БД+ПО;
 4 – БД+ЕС.

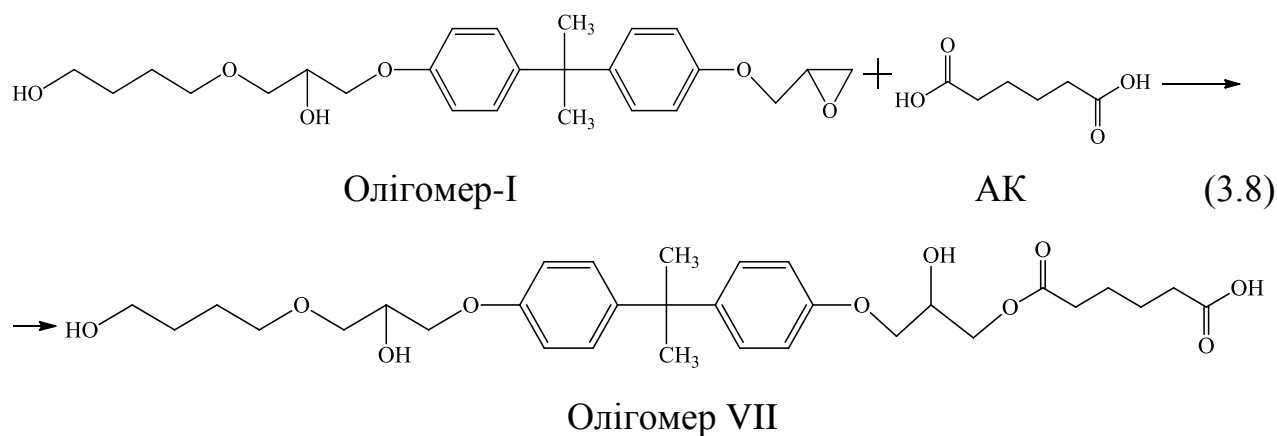
Виявлений ККЕ свідчить про однотипність реакцій взаємодії для узагальнених даних при зміні реагентів і очевидно підтверджує той факт, що вони протікають за однаковим механізмом. Зменшення енергії активації у випадку реакційних систем, до складу яких входить РТНФ (точки 1 та 2) (рис. 3.16), в порівнянні із системами, де спиртовим реагентом є БД, компенсується зростанням величини предекспоненційного множника, що приводить до однакового порядку швидкості реакції.

3.3. Закономірності одержання олігомерів з карбоксильною та гідроксильними групами

Присутність у структурі олігомерів одночасно карбоксильної та гідроксильних груп розширює можливості використання таких сполук при створенні різноманітних полімерних матеріалів. Такі матеріали характеризуються непоганими адгезійними властивостями та еластичністю. Формування виробу може відбуватися за участю як гідроксильних, так і карбоксильних груп.

Для створення олігомеру з карбоксильною і гідроксильними групами на основі епоксидної смоли як вихідну сполуку використано вище синтезований Олігомер-І та адипінову кислоту.

Синтез такого функційного олігомеру можна подати таким рівнянням:



Як відомо із літератури [115], ефективним каталізатором такої реакції є бензилтриетиламоній хлористий. Тому, для встановлення умов синтезу гідроксил-карбоксильного олігомеру вивчено вплив кількості каталізатора на швидкість протікання реакції між олігомером-I та АК за методикою, описаною у пункті 2.3.5, а отримані результати подано на рис. 3.17 та в табл. 3.7.

3.3.1. Вплив природи та кількості каталізатора на протікання реакції між Олігомером-I та АК. Олігомер I, у порівнянні з вищеописаним ПО та олігомерами V, VI, не містить у своїй структурі лабільної пероксидної групи, що дозволяє проводити реакцію за рівнянням (3.13) при підвищеній температурі (353 К). Вибір такої температури пов'язано з тим, що, як реакційне середовище, використано ізопропанол, який має температуру кипіння 355 К. Використання інших розчинників є не можливим внаслідок поганої розчинності вихідних речовин та продуктів реакції. Експериментальні результати із впливу кількості БТЕАХ на швидкість реакції за рівнянням (3.13) наведено на рис. 3.17 і в табл. 3.7.

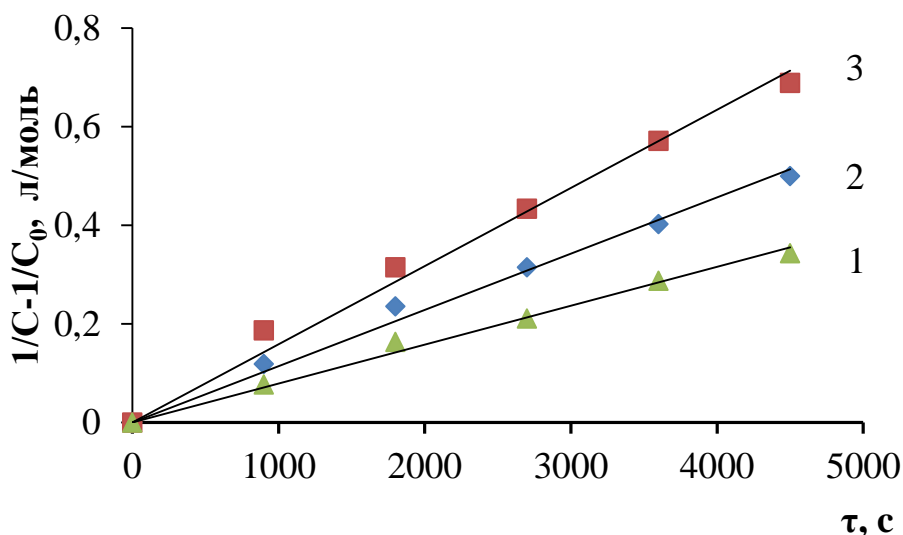


Рис. 3.17. Анаморфози кінетичних кривих для реакції олігомеру-I з АК за 343 К у середовищі ізопропанолу. Каталізатор БТЕАХ у кількості 20 (1), 30 (2) і 40 (3) % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи Олігомеру-I. Співвідношення Олігомеру-I : АК рівне 1 : 1 молі

Таблиця 3.7

Ефективні константи швидкості реакції Олігомеру-I із АК

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв епоксидної групи олігомеру I	Температура реакції, К	$K_{\text{ef}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
БТЕАХ, 20	353	$0,8 \pm 0,07$
БТЕАХ, 30	353	$1,2 \pm 0,10$
БТЕАХ, 40	353	$1,6 \pm 0,04$

Примітка: вміст АК складає 1 моль у розрахунку на 1 г-екв. епоксидних груп Олігомеру-I

Як видно із рис. 3.17 та табл. 3.7, швидкість реакції між Олігомером-I та АК, як і слід було очікувати, з підвищенням вмісту каталізатора у реакційному середовищі приводить до значного прискорення такої реакції. Причому, вже у випадку 30 % мольних така реакція перебігає із достатньою швидкістю.

3.3.2. Вплив температури та тривалості на протікання реакції між Олігомером-I та АК. При вивченні кількості каталізатора температура реакційного середовища становила 353 К. З врахуванням того, що, як реакційне середовище, використовували ізопропанол, для встановлення ефективних

констант швидкості було вибрано температури 343 і 333 К. Експериментальні результати із вивчення впливу температури реакції на швидкість процесу утворення Олігомеру VII наведено на рис. 3.18 в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Ефективні константи швидкості реакції олігомер-I із АК

Каталізатор та його кількість (% мольн.) на 1 г-екв епоксидної групи олігомеру I	Температура реакції, К	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
БТЕАХ, 30	353	$1,2 \pm 0,09$
БТЕАХ, 30	343	$0,7 \pm 0,05$
БТЕАХ, 30	333	$0,3 \pm 0,03$

Примітка: Реакційне середовище – ізопропанол

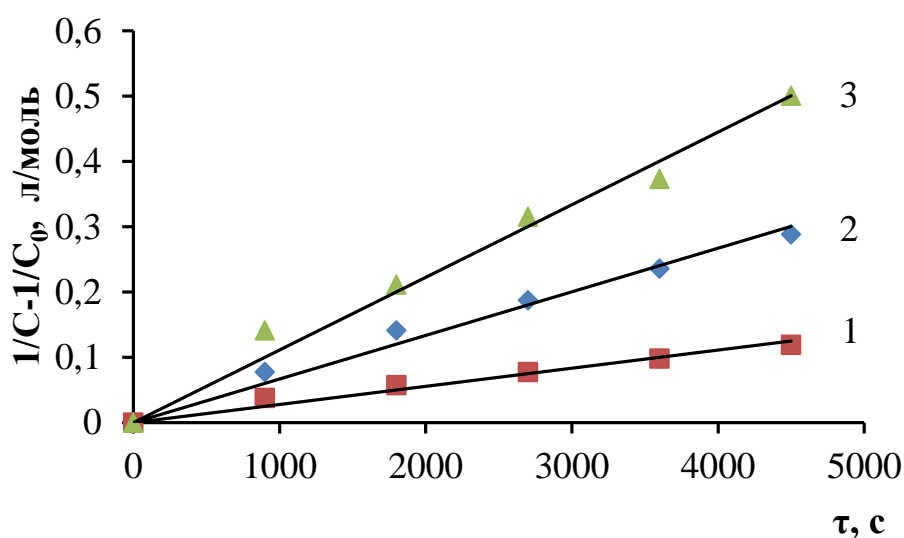


Рис. 3.18. Анаморфози кінетичних кривих для реакції олігомер-I з АК у середовищі ізопропанолу за температури 333 (1), 343 (2), 353 К (3) та в присутності БТЕАХ 30 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи олігомер-I. Співвідношення олігомер-I : АК рівне 1 : 1 молі

З наведених на рис. 3.18 і табл. 3.8 даних знаходимо, що з підвищенням температури збільшується швидкість такої реакції, причому, за температури 353 К ефективна константа швидкості має найбільше значення. Звідси можна зробити висновок, що подальше підвищення температури може значно

підвищити швидкість такої реакції, і, водночас, подальше підвищення температури реакції у нашому випадку неможливе в наслідок того, що, як реакційне середовище, нами вибраний ізопропанол. Температура кипіння ізопропанолу дорівнює 82°C, тому подальше підвищення температури реакції за його участі є неможливим. Заміна ізопропанолу на більш висококиплячий розчинник (наприклад, толуол) також є неможливим, оскільки тільки ізопропанол здатний розчиняти як вихідні продукти, так і продукт, що утворився в наслідок такої реакції.

Отримані результати (табл. 3.8) використано для визначення ефективної енергії активації реакції між Олігомером-I та АК (рис. 3.19).

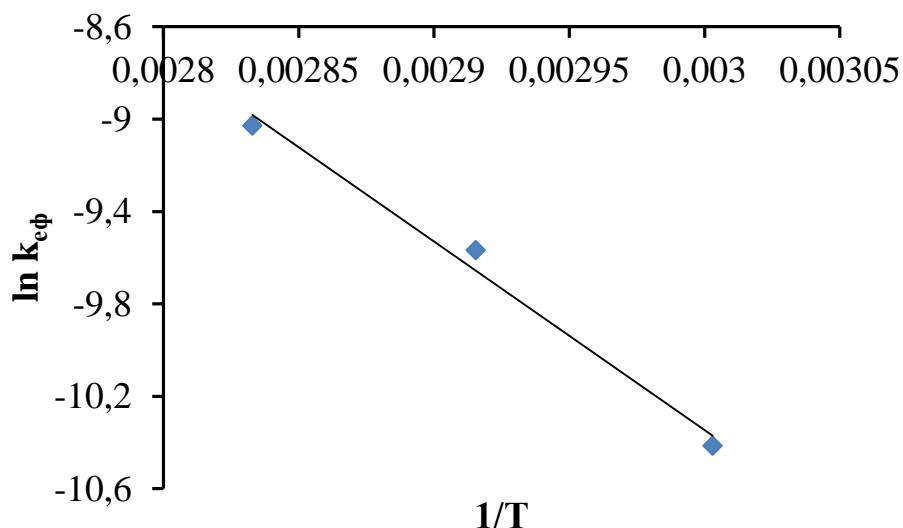


Рис. 3.19. Залежність $\ln K_{\text{эф}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії олігомер-I з АК у середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мольн. БТЕАХ у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи Олігомеру-I

З рис. 3.19 знаходимо, що ефективна енергія активації при взаємодії гідроксилпохідної епоксидної смоли з АК у середовищі ізопропанолу складає $E_a = 68 \pm 2,7$ кДж/моль.

Надалі, з метою встановлення тривалості реакції між Олігомером-I та АК, були проведені дослідження, результати яких наведено на рис. 3.20.

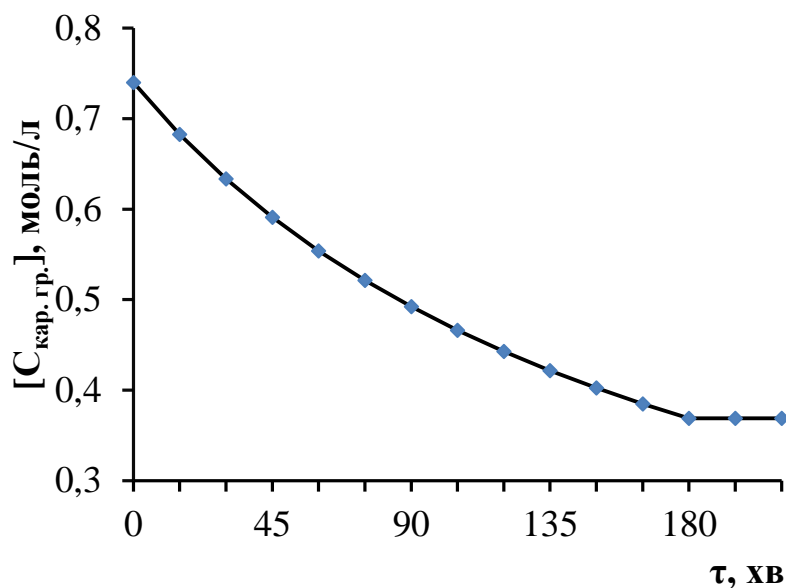


Рис. 3.20. Залежність зміни концентрації карбоксильних груп ($C_{\text{карб.гр}}$) від тривалості (τ) для реакції Олігомер-I з АК за температури 353 К в середовищі ізопропанолу та в присутності 30 % мольн. БТЕАХ у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи Олігомеру-I

Аналізуючи дані, представлені на рис. 3.20, знаходимо, що вже за 3 години концентрація карбоксильних груп у реакційному середовищі зменшується практично на половину, тобто проходить розкриття всіх епоксидних груп.

3.3.3 Синтез олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами. Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу Олігомеру-VII. Вихідними даними для створення методики синтезу Олігомеру-VII були наступні:

- температура реакції – 353 К;
- тривалість реакції – 3 години;
- каталізатор – БТЕАХ у вигляді 60%-го водного розчину;
- кількість БТЕАХ – 30 % мольних на г-екв. епоксидної групи;
- співвідношення Олігомер-I : АК рівне 1 : 1 молі, відповідно;
- реакційне середовище – ізопропанол.

Методику синтезу Олігомеру-VII описано у підрозділі 2.4.

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

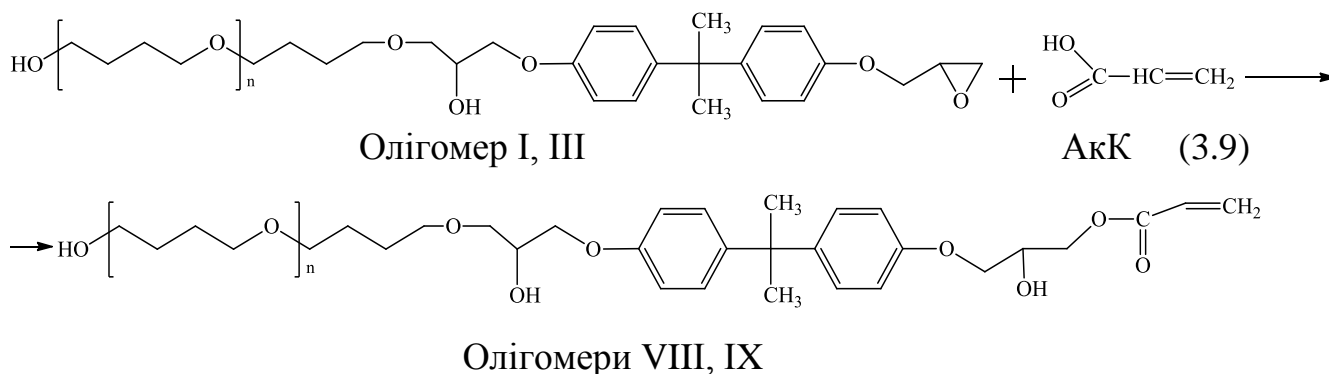
Отриманий Олігомер-VII являє собою в'язкий продукт світло-жовтого кольору, розчинний в більшості органічних розчинників. Структуру синтезованого олігомеру та його властивості розглянуто в розділі 4. Можливість використання олігомеру вивчено у розділі 5.

3.4. Закономірності одержання функційних олігомерів з вільними гідроксильними групами та акрилатним фрагментом

У патентній та періодичній літературі досить детально описано олігомерні продукти, які отримано хімічним модифікуванням епоксидних смол акриловою та метакриловою кислотами [15,82,112,173]. Такі продукти містять у своїй структурі фрагмент епоксидної смоли, як правило, діанової, і здатні формувати вироби за радикальним механізмом. Крім того, присутність у складі їхніх молекул фрагментів акрилової та метакрилової кислоти підвищує сумісність олігомерів з ненасиченими сполуками. У літературі описано похідні епоксидних смол, які, крім ненасиченого фрагменту, містять вільну епоксидну групу [111-113]. Проте, відсутні дані про олігомерні продукти на основі діанової епоксидної смоли, які би містили первинну та вторинні гідроксильні групи, а також ненасичений фрагмент.

Для створення олігомерів на основі епоксидної смоли, які б містили у своїй структурі акрилатний фрагмент та гідроксильні групи, як вихідні сполуки використано синтезовані і описані вище Олігомери I і III. Як модифікатор цих олігомерів застосовано акрилову кислоту.

Синтез олігомерів, у структурі яких міститься акриловий фрагмент та вільна первинна і вторинні гідроксильні групи, можна подати таким чином:



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

Виходячи з того, що реакцію взаємодії акрилової кислоти з епоксидною групою достатньо добре вивчено, як каталізатор такої реакції використано ТЕА в кількості 1 % мас на вихідну смолу, а температуру реакції вибрано 373 К.

Водночас, з метою встановлення тривалості реакції між Олігомерами І і ІІ та АкК, за методикою, описаною в підрозділі 2.4, були проведені експериментальні дослідження, результати яких наведено на рис. 3.21 і 3.22.

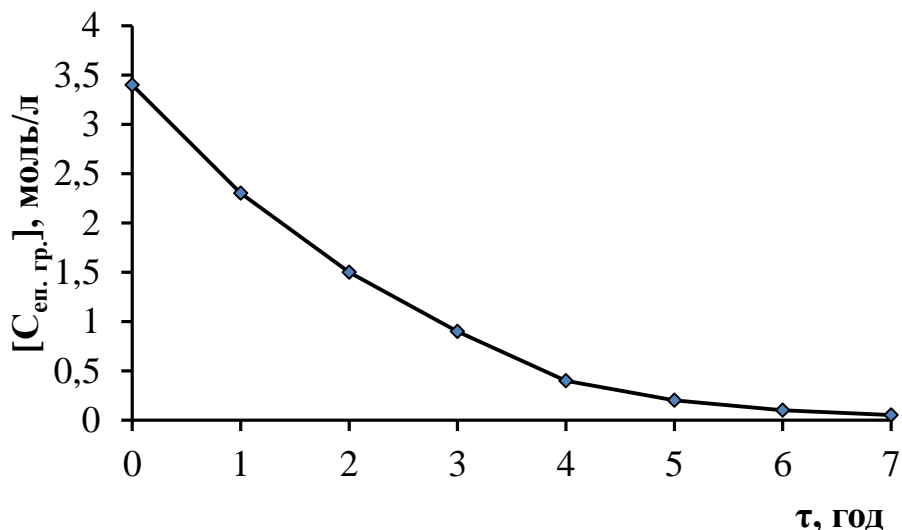


Рис. 3.21. Залежність зміни концентрації епоксидних груп ($C_{\text{еп. гр}}$) від тривалості (τ) для реакції Олігомер-І з АкК за температури 373 К у присутності ТЕА у кількості 1 %. Співвідношення Олігомер-І : АкК рівне 1 : 1 моли

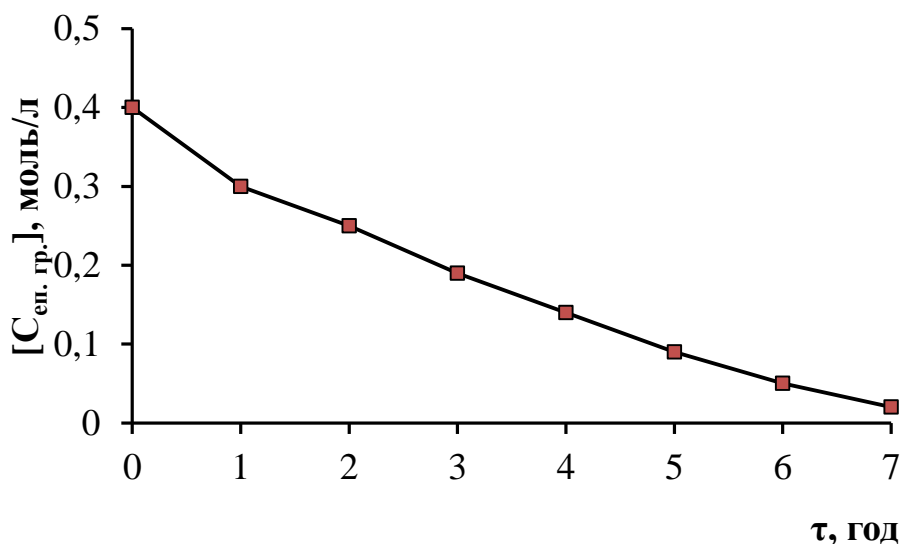


Рис. 3.22. Залежність зміни концентрації епоксидних груп ($C_{\text{еп. гр}}$) від тривалості (τ) для реакції Олігомер-ІІ з АкК за температури 373 К у присутності ТЕА у кількості 1 %. Співвідношення Олігомер-ІІ : АкК рівне 1 : 1 моли.

Як бачимо, за температури 373 К відбувається повне вичерпування у реакційній суміші епоксидних груп, а повна заміна таких груп на фрагменти акрилової кислоти відбувається за 7 годин.

Вихідними даними для створення методики синтезу олігомерів були наступні:

- температура реакції – 373 К;
- тривалість реакції – 7 годин;
- каталізатор – ТЕА;
- кількість каталізатора – 1 % мас.;
- співвідношення Олігомер-I (Олігомер-III) : АК рівне 1 : 1 молі, відповідно.

Методику синтезу олігомерів з гідроксильними групами та акрилатним фрагментом описано у підрозділі 2.4.

Таблиця 3.9

Характеристика олігомерів з акриловим фрагментом та гідроксильними групами

Вихідна сполука	СГГ	Характеристика олігомерів				
		Позначення Оліомеру	Mn, г/моль	Бр. ч., г ВГ ₂ /100 г продукту	г. ч., мг КОН/г	Вихід, %
Акрилова кислота	Олігомер-I	VIII	490	16,1	351	98,1
Акрилова кислота	Олігомер-III	IX	2350	12,4	84	98,3

Отриманий Олігомер-VIII являє собою в'язкий продукт темно-брунатного кольору, розчинний в більшості органічних розчинників. Олігомер-VI – аморфний продукт брунатного кольору, розчинний в більшості органічних розчинників. Структуру синтезованих олігомерів та їхні властивості розглянуто в розділі 4. Можливість використання олігомерів вивчено у розділі 5.

Таким чином, у результаті проведених експериментальних досліджень, описаних в цьому розділі, встановлено закономірності одержання на основі епоксидних смол олігомерів, що містять вільні первинну й вторинні гідроксильні групи та іншу функційну групу. Запропоновано методики синтезу гідроксилвмісних олігомерів, зокрема:

- ✓ олігомерів, що містять епоксидну та гідроксильні групи;
- ✓ олігомерів, що містять пероксидну та гідроксильні групи;
- ✓ олігомеру, що містить карбоксильну та гідроксильні групи;
- ✓ олігомерів, що містять акриловий фрагмент та гідроксильні групи.

Результати експериментів, описаних в цьому розділі, опубліковано у наукових працях [175-185].

РОЗДІЛ 4

ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІЙНИХ ПОХІДНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

У попередньому розділі в результаті проведених досліджень встановлено деякі закономірності синтезу на основі епоксидних сполук олігомерів, що містять у своїй структурі кінцеві гідроксильні, епоксидні або пероксидні, карбоксильні чи акрилатні групи. Присутність функційних груп у синтезованих сполуках підтверджено хімічними методами дослідження. У даному розділі описано результати із підтвердження структури синтезованих олігомерів, визначення їх гідроксильного числа, молекулярно-масового розподілу, термічної стабільності, а також структуруючих властивостей у полімерних сумішах.

4.1. ІЧ-спектроскопічні дослідження синтезованих олігомерів

Будову синтезованих гідроксилвмісних олігомерів з допомогою ІЧ-спектроскопії вивчали згідно методики, що описана в розділі 2.2. Для порівняння, крім спектрів одержаних функційних олігомерів записували, також, спектри вихідних речовин. Спектри наведено в додатку (рис.1-4), а їхня інтерпретація – в табл. 4.1.

Аналізуючи отримані спектри, наведені в додатку (рис.1), та дані табл. 4.1, знаходимо, що, як у вихідній смолі ЕД-24, так і у синтезованих на її основі продуктах присутність епоксидних груп підтверджено валентними коливаннями при 920 см^{-1} (для смоли ЕД-24), при 935 см^{-1} (для Олігомер-I) і при 930 см^{-1} (для Олігомер-II). У спектрах синтезованих Олігомерів-I і III, на відміну від вихідної ЕД-24, присутні смуги поглинання при 3379 і 3293 см^{-1} , які характерні для валентних коливань гідроксильної групи [187]. Наявність смуг поглинання при 3379 і 3293 см^{-1} у спектрах олігомерів I і III вказує на те, що внаслідок реакції (рис. 3.1) відбувалося заміщення певної кількості епоксидних

груп на фрагмент гліколю. При приєднанні молекули гліколю до молекули епоксидної смоли ЕД-24 утворюється етерний зв'язок, який в молекулі Олігомерів I і III підтверджено коливанням при 1182 см^{-1} . Наявність бензольних кілець доведено смугами поглинання при 1511 см^{-1} і 1508 см^{-1} для Олігомер-I і Олігомер-III та при 1505 см^{-1} – для смоли ЕД-24. Про приєднання молекул Poly THF-2000 до смоли ЕД-24 свідчить також поява у спектрі Олігомеру-III інтенсивної смуги поглинання при 767 см^{-1} , що відповідає маятниковим коливанням $(\text{CH}_2)_n$ зв'язків.

У спектрах синтезованих реакційноздатних олігомерів на основі ПО та БД або PolyTHF 2000 (Олігомер V і VI), наведених в додатку (рис.2), а їхня інтерпретація – в табл. 4.1, відсутня смуга поглинання при $910\text{-}940\text{ см}^{-1}$, що вказує на розкриття епоксидних груп (в ПО їх присутність підтверджено смугою поглинання при 925 см^{-1}) і приєднання до молекули ПО фрагментів молекули БД або PolyTHF 2000. Про приєднання молекули БД або PolyTHF 2000 до ПО і розкриття епоксидного кільця, з утворенням гідроксильної групи, також вказує збільшення інтенсивності смуги поглинання при $3400\text{-}3450\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням гідроксильної групи. Етерний зв'язок, який утворюється внаслідок приєднання молекули БД до ПО, знайдено в спектрі Олігомеру-V при 1041 см^{-1} . Введення у структуру ПО фрагментів PolyTHF 2000 підтверджено, також, появою у спектрі Олігомеру-VI смуги поглинання при 1242 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням $(\text{CH}_2)_n$ - груп, що містяться у вихідному PolyTHF 2000. Присутність у молекулі синтезованих Олігомерів-V і VI —O—O— зв'язків доведено наявністю дублету гем-диметильних коливань при 1395 см^{-1} і 1365 см^{-1} (Олігомер-V) та 1397 см^{-1} і 1365 см^{-1} (Олігомер-VI), які відносяться до $(\text{CH}_3)_3\text{C—O—}$ групи.

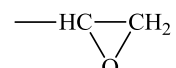
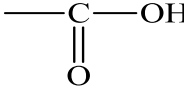
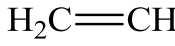
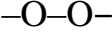
У спектрі сполуки на основі Олігомеру-I та АК – Олігомер-VII (додаток (рис.3), табл. 4.1) знайдено валентні коливання при 1725 і 1295 см^{-1} , які характерні для карбонільної групи і —C—O в карбоксильній групі, відповідно. Варто відзначити, що характерними для —OH групи кислоти є деформаційні коливання при 1295 см^{-1} . Поряд з цим, смуги поглинання, яка відповідає

епоксидному кільцю в області 900-950 cm^{-1} , у спектрі Олігомеру-VII не знайдено. Це вказує на розкриття епоксидного кільця з подальшим приєднанням адипінової кислоти до Олігомеру-I.

У випадку сполук на основі Олігомеру-I або III та АкК (Олігомер-VIII і IX) (додаток (рис.3)) появляються смуги поглинання при 1723 cm^{-1} (Олігомер-VIII) і 1728 cm^{-1} (Олігомер-IX), які характерні для карбонільної групи. Також знаходимо смуги поглинання при 1637 cm^{-1} (Олігомер-VIII) і 1639 cm^{-1} (Олігомер-IX), які вказують на присутність у молекулі синтезованого олігомеру C=C зв'язку. Відсутність смуги поглинання при 900-950 cm^{-1} у спектрах синтезованих олігомерів VIII та IX свідчить про розкриття епоксидного кільця Олігомеру-I (III) з приєднанням молекули акрилової кислоти. Присутність гідроксильних груп підтвердж сигналами при 3377 і 3400 cm^{-1} .

Таблиця 4.1

ІЧ спектроскопічна характеристика вихідних та синтезованих олігомерів

Олігомер	ІЧ смуга поглинання, cm^{-1}					
	ОН,					
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{epoxide})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
Олігомер-I	3379	935	—	—	—	—
Олігомер-III	3293	930	—	—	—	—
Олігомер V	3400	—	—	—	—	1365 1395
Олігомер VI	3455	—	—	—	—	1367 1395
Олігомер VII	3379	—	1295	1725	—	—
Олігомер VIII	3377	—	—	1723	1637	—
Олігомер IX	3420	—	—	1728	1639	—
ЕД-24	—	920	—	—	—	—
ПО	3400	925	—	—	—	1360 1400

Таким чином, на осові проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень, підтверджено функційні групи, які знаходяться у синтезованих олігомерах, та доказано хімічне модифікування епоксидних смол гліколями.

4.2 ЯМР-спектроскопічні дослідження

Для підтвердження будови синтезованих продуктів проводили ЯМР-спектроскопічні дослідження згідно методики, описаної в розділі 2.2. Для порівняння знімали спектри вихідних речовин.

4.2.1. ^1H ЯМР-спектроскопічні дослідження вихідних та отриманих на їх основі сполук наведено в додатку (рис. 5-8), а їх інтерпретація подана в табл. 4.2.

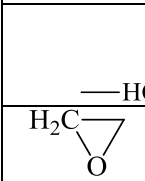
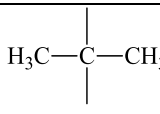
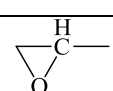
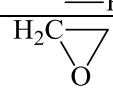
Як видно з додатку (рис. 5) і табл. 4.2, присутність у молекулах синтезованих олігомерів і у вихідній смолі ЕД-24 епоксидних груп доведено хімічними зсувами протонів при 2,75 м.ч. Первинні і вторинні гідроксильні групи для Олігомеру-І та Олігомеру-ІІІ підтверджено хімічними зсувами протонів при 3,40-4,20 м.ч. Введення у структуру епоксидної смоли ЕД-24 фрагментів БД і Poly THF-2000 збільшує кількість CH_2 - груп. Їх збільшення підтверджено зростанням сигналів протонів при 1,6-1,75 м.ч. Молекула Олігомеру-І та Олігомеру-ІІІ, на відміну від вихідної смоли ЕД-24, містить у своїй структурі етерні зв'язки $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, які підтверджено сигналом протонів при 3,38 м.ч.. Присутність бензольних кілець у синтезованих олігомерах підтверджено смугами протонів в області 6,8-7,30 м.ч., фрагмент

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array},$$

який є як у синтезованих олігомерах, так і у вихідній смолі ЕД-24 – сигналом протонів при 1,15 м.ч. Отримані результати, як і у випадку ІЧ-спектроскопічних досліджень, вказують на приєднання молекул гліколю до епоксидної смоли ЕД-24.

Таблиця 4.2.

¹H ЯМР спектроскопічні характеристики вихідних та синтезованих олігомерів

Олігомер	Хімічний зсув, δ, м.ч.					
			-ОН	(CH ₃) ₃ COO-		H ₂ C=CH-
						
ЕД-24	2,75	2,3	–	–	1,65	–
Олігомер-I	2,6-2,9	2,3	3,4-4,0	–	1,65	–
Олігомер-III	2,6-2,9	2,3	3,4;3,6	–	1,65	–
ПО	2,6-2,9	2,2	3,4;4,0	1,3	1,65	–
Олігомер-V	–	–	3,4-4,3	1,3	1,65	–
Олігомер-VI	–	–	3,4-4,0	1,2	1,65	–
Олігомер-VII	–	–	3,5-3,8	–	1,65	–
Олігомер-VIII	–	–	3,6; 4,0	–	1,60	5,1
Олігомер-IX	–	–	3,4-3,6	–	1,60	5,1

Аналізуючи спектри, наведені в додатку (рис. 6), які відповідають сполукам на основі пероксидного олігомеру (ПО), модифікованого низько- і високомолекулярними діолами, знаходимо, що у кожному із наведених спектрів є чіткі сигнали протонів при 3,4 і 4,0 м.ч. (для ПО), 3,4-4,3 м.ч. (для Олігомеру-V) та 3,4-4,0 м.ч (для Олігомеру-VI), які підтверджують наявність гідроксильних груп (табл. 4.2) [187]. Як видно із табл. 4.2 і додатку (рис.6), пероксидний фрагмент у вищенаведених олігомерних продуктах підтверджено зсувами протонів при 1,3 м.ч. (для ПО), 1,3 м.ч. (для Олігомеру-V) та 1,2 м.ч. (для Олігомеру-VI), відповідно. У ЯМР-спектрі ПО знайдено сигнал протонів епоксидного кільця при 2,2; 2,6-2,9 м.ч, при цьому, у спектрах синтезованих функційних олігомерів Олігомеру-V і Олігомеру-VI такі сигнали відсутні, а це вказує на розкриття епоксидного кільця ПО із приєднанням молекули діолу.

Олігомер VII, отриманий внаслідок реакції Олігомеру-I з адипіноювою кислотою (АК), містить у своїй структурі вільні гідроксильні групи, що підтверджено появою в його спектрі (додаток (рис. 7)) сигналів протонів при 3,5-3,8 м. ч. (табл. 4.2). Бензольні кільця доведено сигналами при 6,80-7,10 м. ч. Водночас, вихідний Олігомер-I, у порівнянні із синтезованим на його основі

Олігомером-VII, не містить сигналів при 2,3; 2,6-2,9 м. ч. Це вказує на те, що при взаємодії Олігомеру-I з АК внаслідок розкриття епоксидного кільця та приєднання до нього молекул АК зникають епоксидні групи.

У додатку (рис.8) наведено ЯМР-спектри Олігомеру-VIII та Олігомеру-IX, синтезованих на основі Олігомеру-I (Олігомеру-III) та акрилової кислоти (АКК). У спектрі цих олігомерів знайдено сигнали при 5.1 м.ч, що характерні для сигналу протонів акрилатної групи (табл. 4.2). Окрім цього, знайдено сигнали протонів гідроксильної групи при 3,6 та 4,0 м.ч у спектрі Олігомеру-VIII (рис. 4.8), а також триплет протонів в області 3,4-3,6 м.ч (Олігомеру-IX). В ЯМР-спектрах вищенаведених олігомерів відсутні сигнали протонів епоксидного кільця, що підтверджує приєднання молекули акрилової кислоти до Олігомеру-I або III.


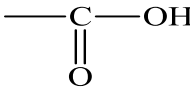
4.2.2. ^{13}C ЯМР-спектроскопічні дослідження. Для підтвердження структури синтезованих функційних олігомерів, крім вищеописаних методів, також проводили ^{13}C ЯМР-спектроскопічні дослідження за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Результати досліджень наведено в додатку (рис. 9–12) і у табл. 4.3.

Аналіз ^{13}C ЯМР-спектрів показав, що присутність вторинної гідроксильної групи у молекулах синтезованих олігомерів доведено сигналами при 69,16 м.ч. (Олігомер-I), 70,46 м.ч. (Олігомер-III), 68,85 м.ч. (Олігомер-V), 70,20 м.ч. (Олігомер-VI), 69,15 м.ч. (Олігомер-VII), 68,81 м.ч. (Олігомер-VIII), 70,24 м.ч. (Олігомер-IX) і 68,77 м.ч. (ПО); первинна гідроксильна група, яка відсутня у молекулі смоли ЕД-24 та ПО, – сигналом при 62,44 м.ч. (Олігомер-I), 62,47 м.ч. (Олігомер-III), 63,54 м.ч. (Олігомер-V), 62,72 м.ч. (Олігомер-VI), 62,37 м.ч. (Олігомер-VII), 62,77 м.ч. (Олігомер-VIII), 62,79 м.ч. (Олігомер-IX). Наявність у молекулах бензольних кілець підтверджено хімічним зсувом в області 114–156 м.ч. В олігомерах ЕД-24, Олігомер-I, Олігомер-III та ПО присутність епоксидних груп підтверджено сигналами при 50,11-50,13 м.ч. (табл. 4.3). Відсутність сигналів в області 49-51 м.ч. у продуктах Олігомер-V, Олігомер-VII, Олігомер-VIII вказує на розкриття епоксидного кільця в молекулі ПО з приєднанням бутандіолу (Олігомер-V), а також у молекулі Олігомеру-I з

приєднанням адипінової або акрилової кислоти, відповідно (Олігомер-VII і Олігомер-VIII). Про приєднання Poly THF-2000 до молекули ПО (Олігомер-VI), акрилової кислоти до Олігомеру-V (Олігомер-IX) свідчить також відсутність сигналу в області 49-51 м.ч., що відповідає ^{13}C в епоксидній групі. В Олігомерах V та VI наявність пероксидного фрагменту підтверджено сигналами при 30,93 і 30,89 м.ч., відповідно. В ЯМР-спектрі Олігомеру-VII (рис. 4.11) знайдено сигнал при 177,08 м.ч., що відповідає сигналу вуглецю в карбоксильній групі. Хімічні зсуви при 113,71 та 113,63 м.ч., що відповідають ^{13}C біля подвійного зв'язку, знайдено в ЯМР-спектрах Олігомер-VIII і Олігомер-IX, відповідно.

Таблиця 4.3.

^{13}C ЯМР спектроскопічні характеристики вихідних та синтезованих олігомерів

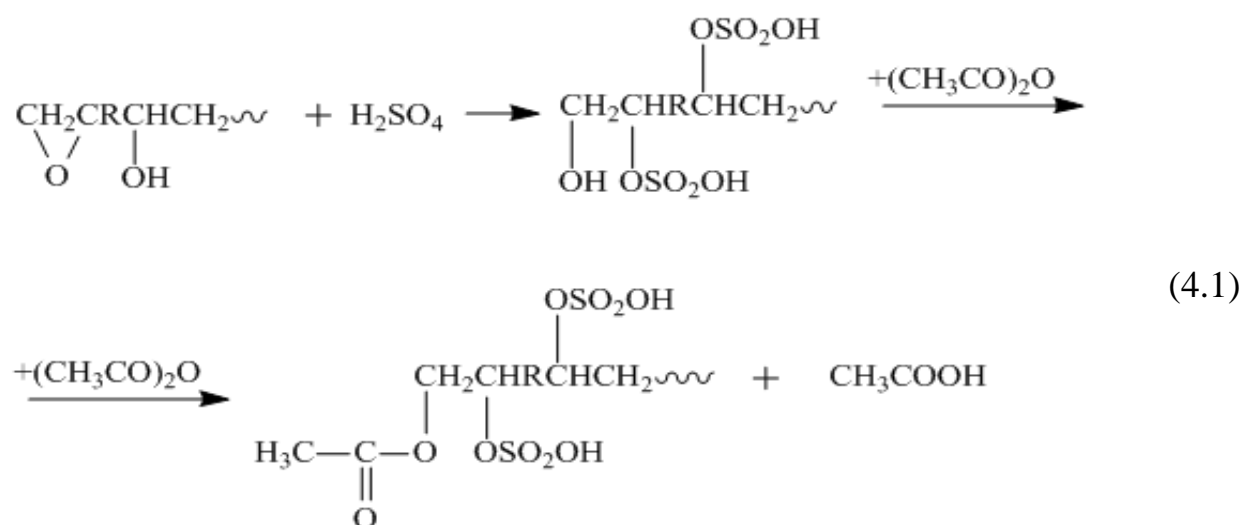
Олігомер	Хімічний зсув, δ , м.ч.					
	-ОН			$(\text{CH}_3)_3\text{COO}-$		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$
	перв.	втор.				
ЕД-24	–	–	50,11	–	–	–
Олігомер I	62,44	69,16	50,13	–	–	–
Олігомер III	62,47	70,46	50,12	–	–	–
ПО	–	68,77	50,12	30,93	–	–
Олігомер V	63,54	68,85	–	30,89	–	–
Олігомер VI	62,72	70,20	–	29,71	–	–
Олігомер VII	62,37	69,15	–	–	177,08	–
Олігомер VIII	62,77	68,81	–	–	–	113,71
Олігомер IX	62,79	70,24	–	–	–	113,64

Таким чином, ^{13}C ЯМР-спектроскопічні дослідження дали можливість підтвердити структуру отриманих сполук та довести, у порівнянні з ІЧ- та ^1H -ЯМР-спектроскопічними дослідженнями, наявність первинних гідроксильних груп в їхній структурі.

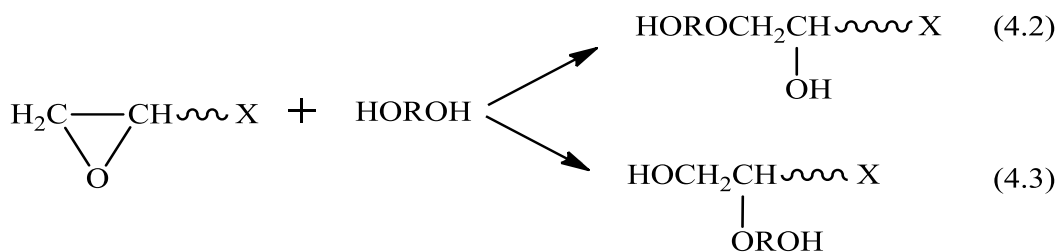
4.3 Визначення вмісту гідроксильних груп у синтезованих олігомерах

У процесі хімічного модифікування епоксидних смол сполуками, що містять рухомий атом водню, відбувається розкриття епоксидного кільця з

утворенням, в більшості випадків, вторинних гідроксильних груп [188]. Водночас, у випадку синтезу олігомерів I і III отримано продукти, які, крім гідроксильних груп, містять епоксидні. Окрім цього, Олігомер III містить гідроксильні та карбоксильні групи. Все це утруднює процес хімічного визначення у синтезованих олігомерах вмісту гідроксильних груп за відомою методикою [189]. Такий метод є довготривалим, вимагає чіткого визначення вмісту епоксидних груп у досліджуваному продукті та проведення подальшої процедури повного розкриття епоксидних груп сульфатною кислотою:

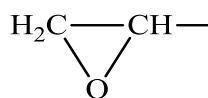


Хімічне модифікування епоксидних олігомерів діолами можна подати таким рівнянням:



x= -COOH, -OOC(CH₃)₃, -CH=CH₂,

R= -(CH₂)₄- or -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)₂₈-



Виходячи із наведених вище рівнянь (4.2) і (4.3), знаходимо, що при хімічному модифікуванні епоксидних олігомерів гліколями в процесі реакції

утворюються сполуки, що містять як первинну і вторинну гідроксильні групи (рівняння 4.2), так і сполуки тільки із первинними гідроксильними групами (рівняння 4.3). З іншого боку, відомо [190], що, у відповідності до правила Красуського, при хімічному модифікуванні епоксидних олігомерів сполуками, що містять рухомий атом водню, можливий перебіг реакції як за рівнянням (4.2), так і за (4.3). Причому, суттєву перевагу має реакція (4.2), яка приводить до утворення сполук, що містять вторинну гідроксильну групу. До того ж, у випадку використання для модифікування епоксидів олігоетеру PolyTHF-2000, може мати місце стеричний чинник, і тому будуть утворюватися тільки сполуки із вторинними гідроксильними групами. Виходячи з вище наведеного, можна вважати, що використані для дослідження і описані у розділі 3 модифіковані олігомери повинні містити у своїй структурі як первинні групи, за рахунок введеного у структуру гліколя, так і вторинні гідроксильні групи, внаслідок перебігу реакції за рівнянням (4.2).

Тому, в дисертаційній роботі зроблено спробу визначити вміст гідроксильних груп (г. г.) у синтезованих олігомерах з використанням ІЧ-спектроскопії.

Для визначення вмісту гідроксильних груп 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 ЕД-24 1,4-бутандіолу (БД) і олігоетеру PolyTHF-2000. Деякі із спектрів подані на рис. 4.13.

З наведених на рис.4.13 ІЧ- спектрів знаходимо, що гідроксильна група в БД відповідає смузі поглинання при 3330 см^{-1} , в олігоетері PolyTHF-2000 – при 3470 см^{-1} . В ІЧ-спектрі ЕД-24, як і слід було очікувати, смуга поглинання, характерна для валентних коливань гідроксильних груп в області $3400\text{-}3330\text{ см}^{-1}$, відсутня. В ІЧ-спектрі Олігомеру-I, який є продуктом хімічного модифікування ЕД-24 1,4-бутандіолом (БД), знайдено смугу валентних коливань при 3380 см^{-1} (рис. 4.13). Аналогічно в ІЧ-спектрі Олігомеру-III присутня смуга поглинання при 3375 см^{-1} (рис. 4.14). Для Олігомеру-V

гідроксильна група відповідає смузі поглинання при 3390 см^{-1} , для Олігомеру-VI – 3420 см^{-1} , для Олігомеру-VII – 3375 см^{-1} і для Олігомерів-VIII і IX – 3400 см^{-1} і 3450 см^{-1} , відповідно (рис. 4.1 і 4.2).

Таким чином, із аналізу отриманих спектрів та у відповідності до даних літератури [187], гідроксильні групи в досліджуваних зразках, незалежно від того, чи вона первинна, чи вторинна, відповідає смузі валентних коливань в області $3700\text{-}3100\text{ см}^{-1}$. Тому, надалі для розрахунку площі, яка відповідає смузі валентних коливань гідроксильної групи, було вибрано смугу в області $3700\text{-}3100\text{ см}^{-1}$.

За еталон було вибрано спектр БД, значення гідроксильного числа якого визначено хімічним методом [189] (табл. 4.4). Із спектру БД (рис. 4.1) знаходимо, що площа смуги поглинання (S^1) становить 109,49 відносних одиниць. Цю величину приймаємо за 100% (S_2). Вона відповідає значенню гідроксильного числа, визначеного хімічним методом, рівному 1230 мг КОН/г. Надалі, із отриманих спектрів було розраховано площі (S^1) смуги поглинання для всіх досліджуваних зразків та зроблено розрахунок їхніх гідроксильних чисел. Площу піку (S^2 , %) визначали за формулою:

$$S_{(i)}^2 = \frac{S_{(i)}^1}{S_{\text{БД}}^1} * 100 \quad (4.4)$$

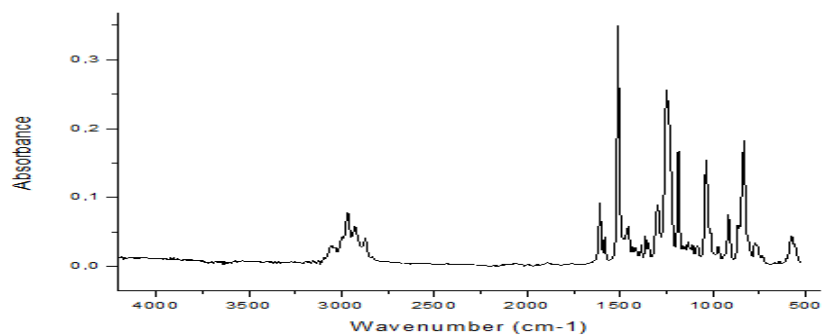
де $S_{(i)}^2$ – площа піку гідроксильної групи досліджуваного олігомеру (%),

$S_{(i)}^1$ – площа піку гідроксильної групи досліджуваного олігомеру (відн.од.),

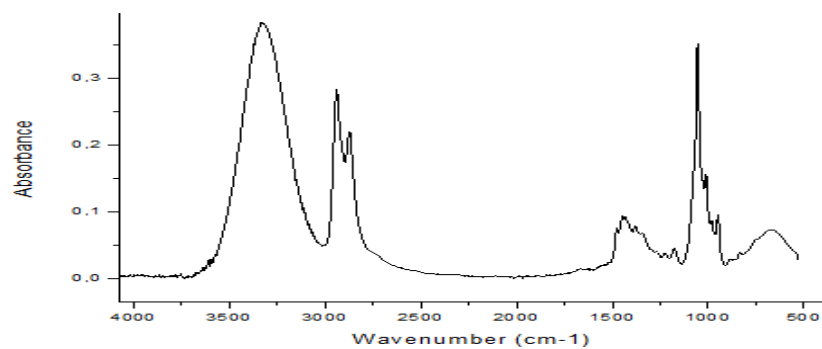
$S_{\text{БД}}^1$ – площа піку гідроксильної групи бутандіолу (відн.од.).

Звідси гідроксильне число (г.ч.) досліджуваного зразку розраховують за формулою:

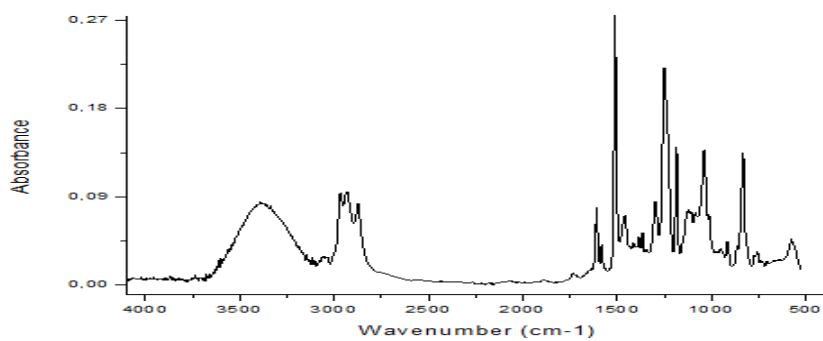
$$\text{г.ч.}_{(i)} = \frac{S_{(i)}^2 * \text{г.ч.}_{(\text{БД})}}{100}, \quad (\text{мг КОН/г}) \quad (4.5)$$



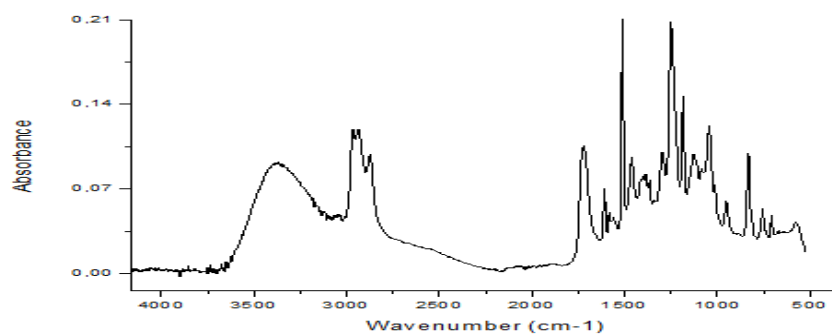
ЕД-24



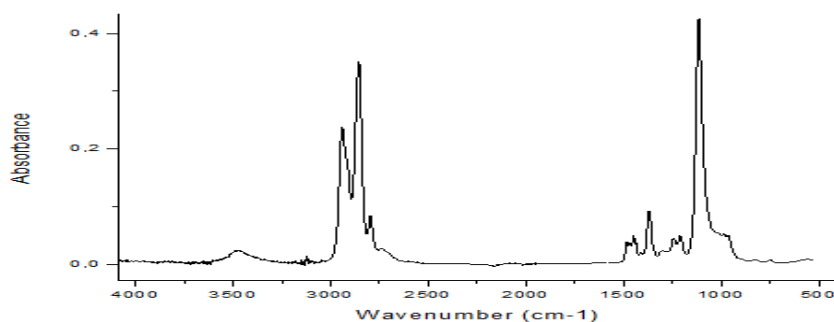
БД



Олігомер-I



Олігомер-VII



Poly THF-2000

Рис. 4.1 ІЧ-спектри деяких досліджуваних зразків

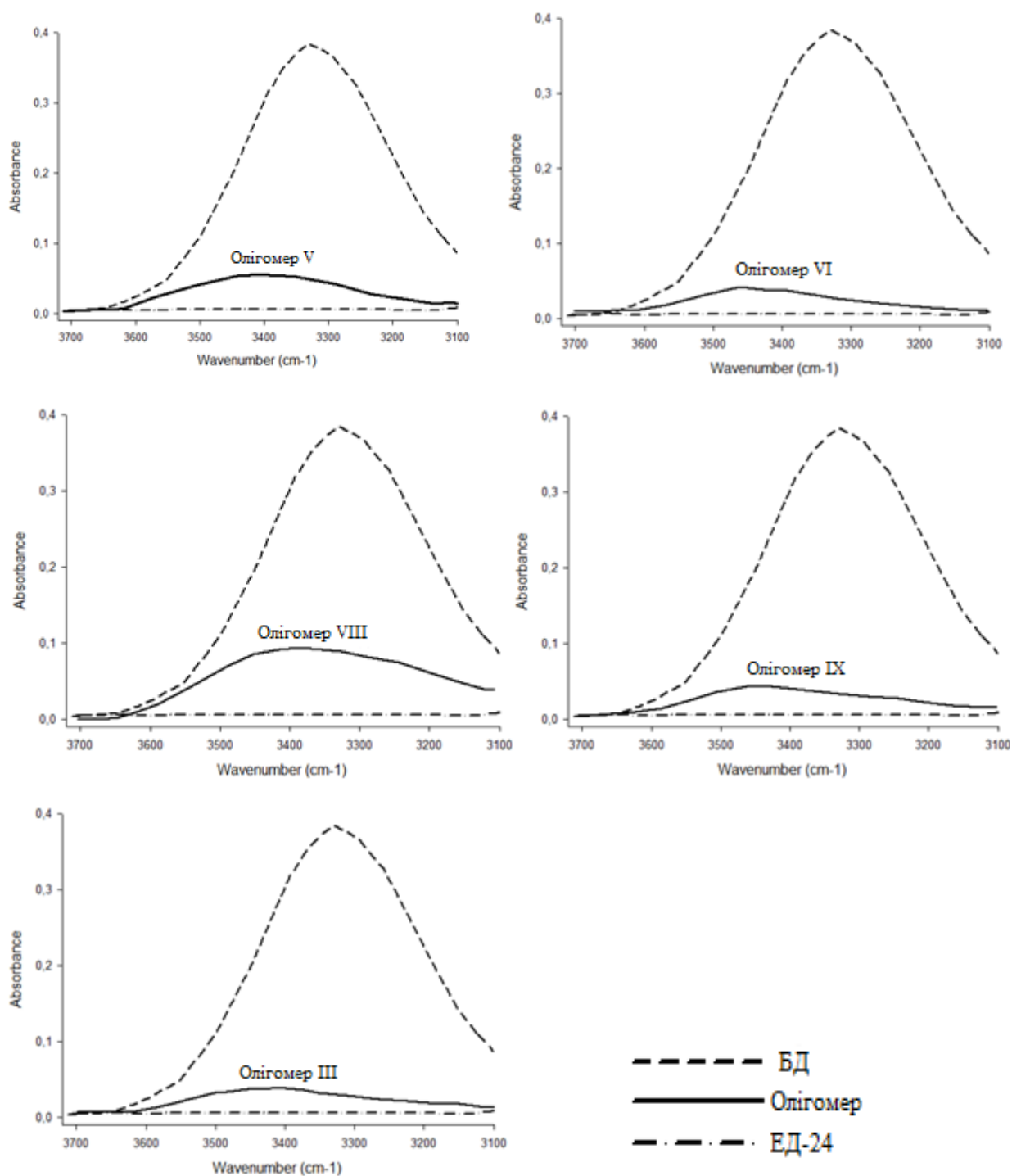


Рис. 4.2. Характеристичні частоти поглинання гідроксильних груп у зразках

Гідроксильне число (y %) розраховували за формулою:

$$\text{г. ч.}_{(i)}^* = \frac{\text{г. ч.}_{(i)}}{33}, (\%) \quad (4.6)$$

де $\text{г. ч.}_{(i)}$ – гідроксильне число зразка, розраховане за формулою (4.5).

Отримані при цьому результати показані в таблиці 4.4.

Для перевірки достовірності запропонованої методики розрахунку гідроксильних чисел зразків було проведено визначення гідроксильного числа

для Poly THF-2000 ІЧ-спектроскопічним методом. Хімічним методом було знайдено, що г. ч. для Poly THF-2000 становить 56 мг КОН/г або 1,6 %. З використанням запропонованого методу визначення г. ч. для такої сполуки має значення 51 мг КОН/г або 1,55 %, відповідно. Відносна похибка запропонованого методу становить 8,9 %.

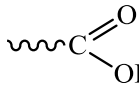
Таблиця 4.4

Значення гідроксильних чисел для вихідних та модифікованих сполук

Сполука	S ¹ , відн. од.	S ² , %	Гідроксильне число, (г. ч.)					
			ІЧ-спектроск. методом		Хімічним методом		Теоретичне	
			мг КОН/г	%	мг КОН/г	%	мг КОН/г	%
ЕД-24	0	0	0	0	0	0	0	0
БД	109,49	100	1230	37,3	1230	37,3	1245	37,7
Олігомер-I	24,66	22,52	277	8,4	-	-	261	7,9
Олігомер -V	16,81	15,35	189	5,7	-	-	215	6,5
Олігомер- VII	33,21	30,33	373	11,3	-	-	292	8,9
Олігомер-VIII	31,25	28,54	351	10,6	-	-	335	10,2
Poly THF- 2000	4,58	4,18	51	1,55	56	1,6	57	1,7
Олігомер -III	4,72	4,31	53	1,61	-	-	49	1,5
Олігомер-VI	7,34	6,7	82	2,49	-	-	72	2,2
Олігомер-IX	7,48	6,83	84	2,55	-	-	71	2,1

Примітка: Теоретичне значення гідроксильного числа для кожного досліджуваного зразка розраховували, виходячи із його молекулярної маси та функціональності.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 4.4, знаходимо, що отримані ІЧ-спектроскопічним методом значення гідроксильних чисел для досліджуваних олігомерів у межах похибки узгоджуються із теоретично розрахованими значеннями. Це не стосується значення гідроксильного числа Олігомеру VII. Теоретичне г. ч. для Олігомеру VII становить 292 мг КОН/г, в той час, як розраховане за формулою (4.5) – 373 мг КОН/г. Ця розбіжність може бути пояснена, виходячи із формули Олігомеру VII. У структурі цього олігомеру, крім первинної та вторинних гідроксильних груп, міститься вільна

карбоксільна група , що складається із карбонільної та гідроксильної

груп. Причому, валентні коливання гідроксильної групи кислоти в ІЧ-спектрі знаходяться при 3500-3580 см^{-1} , що перекривається спиртовими гідроксильними групами [187]. Це вказує на те, що у випадку Олігомеру VII розраховане значення гідроксильного числа – це сума смуг поглинання, характерних для валентних коливань спиртової гідроксильної групи та гідроксильної групи, що знаходиться у карбоксильній групі.

Таким чином, з використанням ІЧ-спектроскопії визначено вміст гідроксильних груп у синтезованих олігомерах. Знайдено, що гідроксильне число 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 %.

4.4. Хроматографічні дослідження синтезованих олігомерів

Епоксидні олігомери, які отримують за різними технологіями, відрізняються між собою вмістом розгалужених структур. Одним із ефективних методів для визначення складу полімерів є метод багатовимірної високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ – HPLC) [191]. Зокрема, в монографії [191] є розділ 6.6.2, який присвячений аналізу епоксидних смол і в якому на основі робіт [192,193] приведено приклад використання двовимірної ВЕРХ при сполученні LCCC (Liquid Chromatography at Critical Conditions – рідинна хроматографія в критичних умовах – флюїдна хроматографія) та SEC (Size Exclusion Chromatography – гель-проникаюча хроматографія) з УФ-спектрофотометричним детектором при довжині хвилі 280 нм. Ідентифікацію окремих фракцій після двомірного хроматографічного розділення проводили мас-спектрометричним методом з матричною лазерною десорбційною іонізацією (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) та часо-пролітним аналізатором іонів (Time of Flight, TOF) (MALDI-TOF mass spectrometry). Результатом застосування вказаного варіанту двовимірної хроматографії для аналізу епоксидних смол є встановлення молекулярно-масового розподілу (MMD), а також кількісне визначення епоксидних

олігомерів з різними функціональністю кінцевих фрагментів (епоксидні чи гідроксильні групи) та розгалуженістю олігомерної молекули. На прикладі одного із зразків епоксидних смол оптимізованим методом двомірної хроматографії було показано [191], що цю пробу отримано за технологією процесу TAFFY process. Альтернативою для використання двомірної хроматографії, яка для реалізації потребує два хроматографи, можна вважати сполучення ВЕРХ з мас-спектрометричним детектуванням. Наприклад, у роботі [194] для ідентифікації хроматографічних піків у ВЕРХ для дигліцидилового ефіру бісфенолу F та продуктів його гідролізу застосовували метод мас-спектрометрії з іонізацією терморозпиленням (Thermospray Mass Spectrometry). Умови хроматографування, які використовувалися в роботі [194], були наступні: рухома фаза – суміш 50 : 50 об. часток ацетонітрилу та водного розчину ацетату амонію з концентрацією 0,1 М; швидкість потоку 1 мл/хв.; температура колонки 25 °С. Окрім використання рідинної хроматографії, в роботах [194, 195] показано можливості газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням для аналізу бісфенолів А та F. Доцільність використання ВЕРХ для дослідження епоксидних структур та їх похідних підтверджується результатами ряду робіт, які розглянуто нижче.

У роботі [196] методом обернено-фазової рідинної хроматографії (ОФ-ВЕРХ) показано можливість розділення епоксидних олігомерів гліцидил бісфенолу А, а також виявлено бісфенол А, 2,4-біс(1,1'-диметил-*n*-гідроксибензил)фенол, непрогідролізовані хлоридвмісні сполуки та циклічний біс[2,2'-bis(4-гідроксифеніл)]пропан. Однак, у цій роботі не приведено осі часу на хроматограмах і не вказано швидкості зміни складу елюента. Умови хроматографування [196]: градієнт від 30 до 85 % тетрагідрофурану (вода), колонка – Bondapak C18/Corasil (вода), потік елюента – 1 мл/хв.

У статті [197] зроблено огляд використання градієнтної ВЕРХ для розділення олігомерів, зокрема, для епоксидних смол. Приведено приклад розділення епоксидної смоли Epikote DER 671 на олігомери до $n = 16$ з градієнтом елюента від 50 до 85 % об. 1,4-діоксану у воді протягом 60 хв. з

швидкістю потоку 0,8 мл/хв. з УФ-детектуванням при 270 нм. Хроматографічний пік з $n = 0$, який відповідав ЕД-24, мав час утримування 22,24 хв. за вказаних хроматографічних умов.

У роботі [198], з метою розробки оптимальних умов методу ОФ-ВЕРХ для аналізу епоксидних смол, ретельно досліджено склад елюента (тетрагідрофуран, ацетонітрил), градієнт концентрації рухомої фази із зростанням органічної складової у суміші з водою в межах від 24 до 80 % об., зі швидкістю в межах від 0,875 до 2,9 відсотків за хвилину, швидкість потоку елюента в межах від 1,3 до 2,5 мл/хв., температуру колонки 27, 40 та 80 °С. Використовували три хроматографічні колонки (довжина 25 см, внутрішній діаметр 3 мм): Spherisorb ODS, ODS II та Bondapak C18. Оптимальні умови: температура колонки – 40 °С, УФ-детектування при 232 нм, швидкість потоку елюента – 1,3 мл/хв. У роботі [198] ідентифікацію піків не проводили, а результати хроматографування використовували для визначення марки епоксидної смоли методом “відбитків пальців”.

У статті [199] методом ОФ-ВЕРХ досліджено склад епоксидної смоли після її екстракції з волоконно-армованого композитного матеріалу, застосовуючи градієнт ацетонітрилу від 50 до 100 % протягом 15 хв., та подальшою подачі 100 % ацетонітрилу протягом 15 хв. (витрата елюенту – 1 мл/хв.). Для ідентифікації піків використовували часи утримування індивідуальних речовин та ІЧ-спектроскопію зібраних фракцій хроматографічних піків. Кількісний аналіз проводили методом внутрішнього стандарту відносно ацетофенону. Використовували дві хроматографічні колонки: Hypersil MOS-1 (довжина – 25 см, внутрішній діаметр – 4,6 мм) і МСН-5-п-САР (довжина – 30 см, внутрішній діаметр – 4 мм) при температурі 25 °С та УФ-детектування при 230 нм. Встановлено, що досліджувані епоксидні смоли є складними сумішами мономеру, вищих олігомерів та побічних продуктів. У досліджуваних пробах серед основних компонентів було ідентифіковано тетрагліцидил-4,4'-діаміно-дифеніл-метан (TGDDM), амінний затверджувач – 4,4'-діаміно-дифеніл-сульфон (DDS), мономер –

дигліцидиловий етер бісфенолу А (DGEBA). У табл. 4.5 приведено часи утримування ідентифікованих хроматографічних піків за роботою [199].

У роботі [200] методом ВЕРХ визначали дигліцидиловий етер бісфенолів А (час утримування – 8,86 хв.) та F (час утримування – 7,39 хв.) у воді, використовуючи хроматографічну колонку Spherisorb ODS (розмір зерен сорбенту – 5 мкм, довжина – 25 см, внутрішній діаметр – 4,6 мм) при ізократичному елюенті – вода : метанол : дихлорметан (20 : 50 : 30) зі швидкістю потоку 1 мл/хв. та УФ-детектуванням при 275 нм. У цій же роботі [200], для підтвердження ідентичності речовини, яка відповідала певному хроматографічному піку, запропоновано використовувати УФ-спектр, який отримували за допомогою діодно-матричного детектора.

Таблиця 4.5

Часи утримування ідентифікованих хроматографічних піків за роботою [199]

Речовина	Час утримування на хроматографічних колонках	
	Hypersil MOS-1	MCH-5-n-CAP
TGDDM	8,51	12,67
DGEBA	10,17	14,04
DDS	3,42	4,25
Ацетофенон	5,14	7,74

У роботі [201] для аналізу складу епоксидних смол застосовували гель-проникаючу хроматографію, нормально-фазову хроматографію та ОФ-ВЕРХ. Для ОФ-ВЕРХ у роботі використовували одну колонку марки μ -bondapak C18 (довжина – 30 см; діаметр – 3,9 мм), рефрактометричний та УФ-фотометричний (254 та 280 нм) детектори, а як рухоми фазу (швидкість потоку в межах 1-2 мл/хв.) застосовували суміш води та тетрагідрофурану (ТГФ) після 20 хв. хроматографування в градієнтному режимі вмісту ТГФ від 60 % до 100 %.

У роботі [202] методом ОФ-ВЕРХ були досліджені олігомерні побічні продукти у дигліцидиловому етері бісфенолу А. Для ОФ-ВЕРХ у роботі використовували одну колонку марки μ -bondapak C18 (довжина – 30см; діаметр – 3,9 мм), УФ-фотометричний (280 нм) детектор, а як рухоми фазу (швидкість потоку 1,5 мл/хв.) застосовували суміш вода-ацетонітрил з градієнтом від 55 до

90% протягом 80 хв. Встановлено, що побічні продукти мали як кінцеву групу не тільки 2,3-епоксіпропілоксі, а й 2,3-дигідроксіпропілоксі, 2-гідроксі-3-метоксіпропілоксі або 2-гідроксі-3-пара-трет-бутилфеноксіпропілоксі. Такі олігомери були виділені і досліджені методами ІЧ-, ЯМР- та МС-спектроскопією.

Серед сучасних досліджень, які стосуються застосування рідинної хроматографії для розділення та ідентифікації епоксидних смол, слід відзначити роботи [203, 204]. Робота [203] присвячена отриманню кількісних характеристик твердих епоксидних смол, застосовуючи двомірну рідинну хроматографію з МС-детектуванням при іонізації методом ESI та TOF аналізатором іонів. У роботі [204] розроблено аналітичну методику для дослідження хімічного складу комерційних сумішей епоксидних та новолачних смол, використовуючи гель-проникну (SEC) хроматографію з MS-детектором на основі MALDI-TOF.

У роботі [126] аналіз реакційних сумішей проводили методом обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з УФ-детектором (254 нм) та колонкою LiChrosorb RP-18 (розмір зерен 5 мкм) довжиною 250 мм та діаметром 4 мм в градієнтному режимі від 30 до 99 % ацетонітрилу у воді протягом 40 хв. (швидкість зміни концентрації $(99-30)/40=1,725$ % за хвилину), а олігомерні продукти ідентифікували методами мас-спектрометрії та спектроскопії після розділення на фракції препаративною ВЕРХ. Приведено хроматограми двох реакційних сумішей взаємодії PGE (1-феноксі-2,3-епокси-пропан) з деканолом-1 (D) в присутності БДМА при 100°C та 180 °C, та показано [126], що до складу продуктів входять чотири основні олігомери гомо-олігомеризації PGE та продукти оліго-приєднання між PGE та деканолом-1. У роботі [126] при розгляді взаємодії гліцидилових ефірів з аліфатичними спиртами, в присутності бензил-диметил-аміну (БДМА), як каталізатора, звертається увага на можливість протікання послідовної взаємодії між початковим епоксидом та первинним цільовим продуктом приєднання аліфатичного спирту до епокиду з утворенням відповідних побічних речовин. У

цій же роботі [126] зроблено висновок про неможливість утворення розгалужених структур при реакції між DGEBA (2,2-біс(4-(2,3-епокси-пропокси)феніл)-пропан) та БД (бутандіол) в присутності 5 % моль БДМА, як каталізатора, при температурах, вищих 140 °С. Розглянуто [126] схеми (рис. 4.3) утворення можливих продуктів приєднання при температурі 60 °С та в діапазоні 100-180 °С, і вказано на неможливість використання методу ВЕРХ для аналізу реакційних сумішей, які отримані при температурі 60 °С, оскільки при конверсіях епоксиду понад 60 % спостерігається гелеутворення, тобто молекулярна маса продуктів приєднання зростає. Цікаво, що в роботі [126] отримано від'ємні енергії активації за результатами кінетики конверсії епоксиду, які складали, відповідно, для пар реагентів: 1) ДГЕБА+БД – 29,4 кДж/моль; 2) РGE+D – 26,8 кДж/моль; 3) РGE+гексанол – 25,6 кДж/моль.

У роботі [205] обґрунтовано утворення тільки прямолінійних сполук, а взаємодія менш реакційноздатної вторинної гідроксильної групи з епоксидною групою є малоімовірною при температурах, менших від 413 К (140 °С), а також через стеричні перешкоди. При цьому енергія активації ($22,6 \pm 2,8$ кДж/моль) була додатньою, тобто швидкість процесу на основі конверсії епоксиду зростала із зростанням температури, на відміну від даних роботи [126].

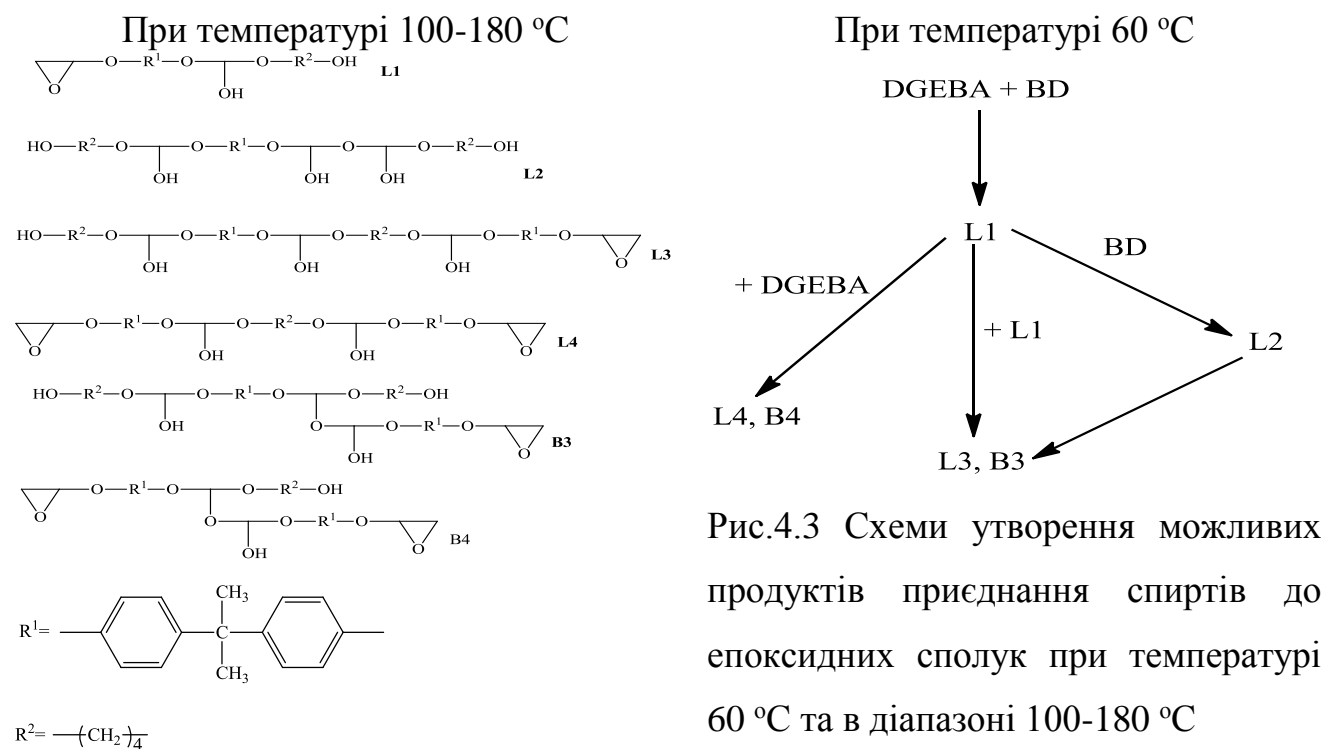


Рис.4.3 Схеми утворення можливих продуктів приєднання спиртів до епоксидних сполук при температурі 60 °С та в діапазоні 100-180 °С

Таким чином, щодо температурних інтервалів утворення певних продуктів реакції та енергій активації, спостерігаються розбіжності між роботами різних дослідників, що, ймовірно, можна пояснити різними каталітичними системами, які використовувалися в цих роботах, і зрозуміло, що це питання потребує додаткових експериментальних досліджень в однакових умовах з метою порівняння результатів.

Згідно даних літератури, з метою вирішення відповідних задач аналізу певних об'єктів, які містять епоксидні сполуки чи їхні похідні, використовують найчастіше градієнтний режим, а до складу водних рухомих фаз для хроматографічного розділення методом ОФ-ВЕРХ, як органічний компонент, використовують: 1) тетрагідрофуран [196, 198, 201]; 2) діоксан [197]; 3) ацетонітрил [194, 198, 199, 202, 126]; 4) метанол та дихлорметан [200]. Відомо [206], що для дуже високих та низьких величин коефіцієнтів утримування якість хроматографічного розділення зменшується. Якщо коефіцієнт утримування є меншим за одиницю для будь-якого з компонентів розділюваної суміші, то це може вказувати, що елюоційна здатність рухомої фази є занадто великою, і при цьому важко досягнути належного розділення.

Очевидно, що разом із наданням потрібної селективності розділення органічний компонент дає при певній концентрації належну елюоційну силу для рухомої фази для забезпечення виходу речовини з колонки з рекомендованим [206] коефіцієнтом утримування (або ємності) (k) в межах від 1 до 10.

У роботі [207] показано можливості ІЧ-спектроскопії для визначення гідроксильних чисел початкових епоксисполук та бутандіолу, а також нових синтезованих епоксиполімерів, що може слугувати доказом структури цих речовин. Отримано також спектри ЯМР на протонах та ядрах атомів Карбону-13, які також підтверджують структуру синтезованих сполук [205, 208].

Спочатку, як елюент, використовували 100 % метанол, і речовини мали близький час утримування, тобто піки не розділялися (рис. 4.4). Проте при цьому було отримано початкову інформацію про мас-спектральні

характеристики, які мали хроматографічні піки. Часи утримування та масові числа іонів приведено в табл. 4.6.

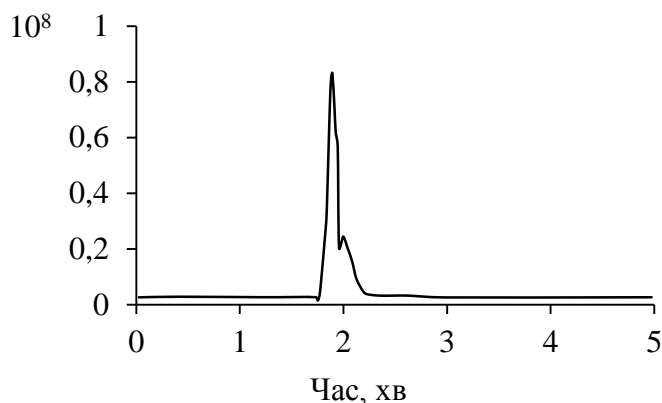


Рис. 4.4 Хроматограма повного іонного струму (ТІС) для Олігомеру-І з використанням як елюент 100 % метанолу

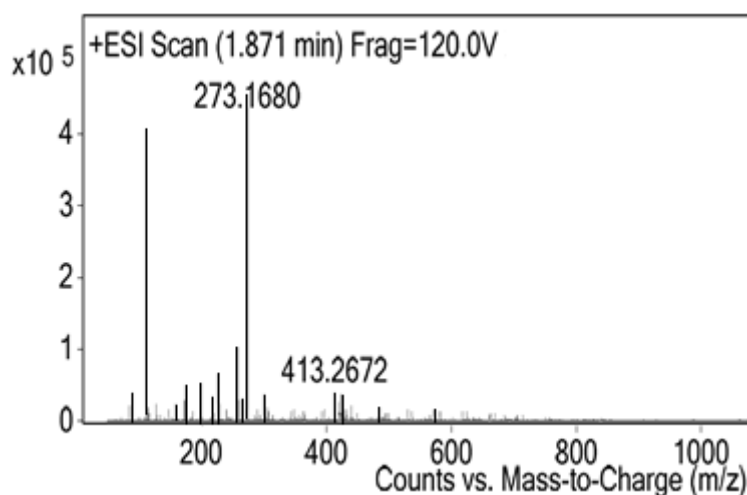
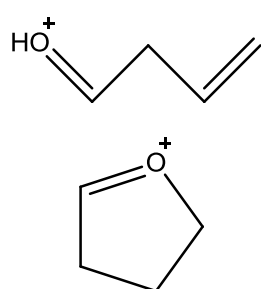


Рис. 4.5 МС-спектр хроматографічного піку бутандіолу з використанням як елюента 100 % метанолу та можливі структури іонних фрагментів з масою 71

Таблиця 4.6

Мас-спектральні характеристики, які мали хроматографічні піки
для елюента 100 % метанол

Речовина	Час утримування МС за повним іонним струмом (ТІС), хв.	Молекулярні сигнали в МС-спектрах хроматографічних піків
Бутандіол (М=90,12)	1,210	113, 27
ЕД-24 (М=340,41)	2,024	363, 16
Олігомер-І (М=430,53)	1,912	454,15
Олігомер-V (М=520,65)	1,934	471,24
Олігомер-VII (М=576,28)	1,863	599,28
Олігомер-VIII (М=502,25)	1,856	525,25

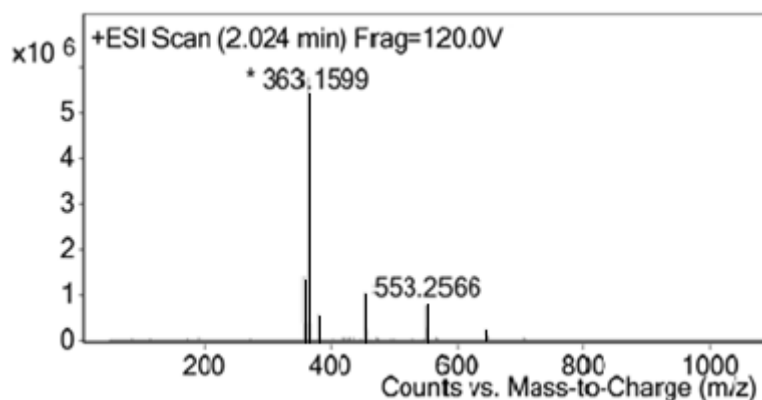


Рис. 4.6. МС-спектр хроматографічного піку ЕД-24 з використанням як елюента 100 % метанолу

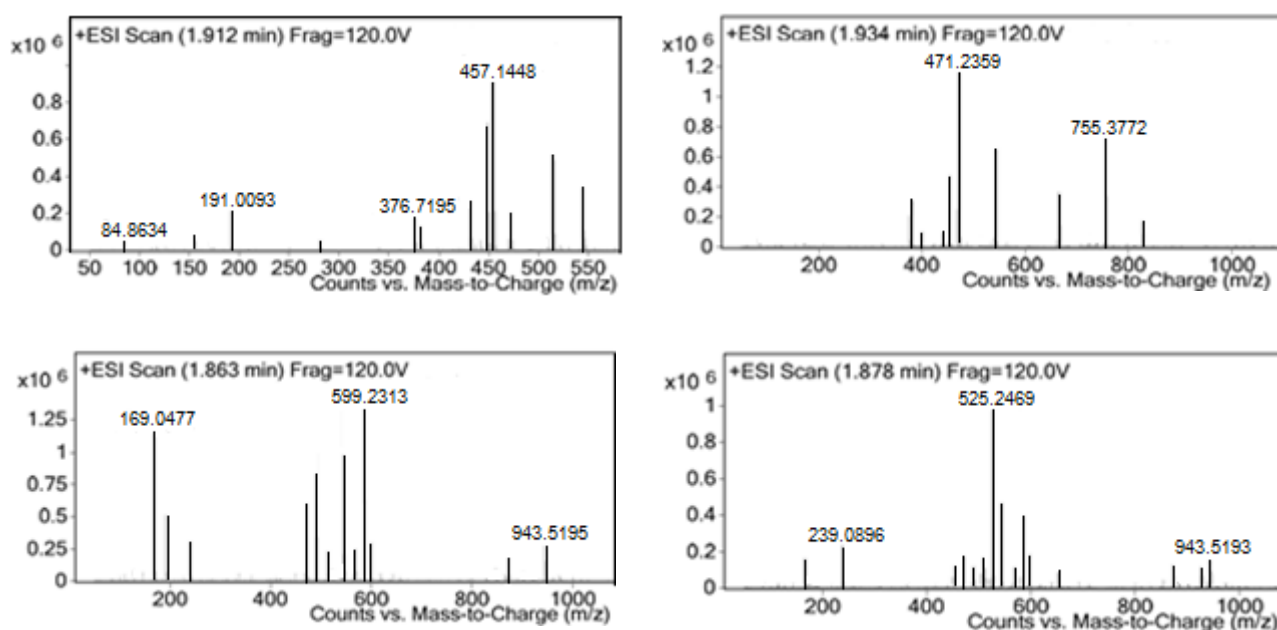


Рис.4.7. МС-спектри хроматографічного піку синтезованих сполук з використанням як елюента 100% метанолу

У мас-спектрі з іонізацією ESI для бутандіолу спостерігається два основні іони з масами 113 та 273, що відповідають іонним асоціатам молекули БД з іоном натрію ($90 + 23 = 113$) та ймовірно більшому іонному асоціату, який складається з 2-х молекул бутандіолу та іонного фрагменту структури (рис. 4.5), запропонованої [209], без атому водню ($90 + 90 + 71 - 1 + 23 = 273$).

У мас-спектрі (рис. 4.6) з іонізацією ESI для ЕД-24 спостерігається іон з найменшою масою 363, що відповідає іонному асоціату молекули ЕД-24 з іоном натрію. У мас-спектрі з іонізацією ESI для Олігомер-І іон з масою 454,15 інтерпретується як іонний асоціат молекули однозаміщеної бутандіолом смоли ЕД-24 з іоном натрію. У мас-спектрі (рис. 4.7) з іонізацією ESI для Олігомеру-V

(час утримування 1,934 хв.) іон з масою 471,24 інтерпретується як іонний асоціат молекулярного фрагменту без третбутилокси групи для однозаміщеної бутандіолом смоли ЕД-24 з іоном натрію. У мас-спектрі (рис. 4.7) з іонізацією ESI для Олігомеру-VII (час утримування 1,863 хв.) іон з масою 599,28 інтерпретується як іонний асоціат молекулярного фрагменту з іоном натрію. У мас-спектрі (рис. 4.19) з іонізацією ESI для Олігомеру-VIII (час утримування 1,856 хв.) іон з масою 525,25 інтерпретується як іонний асоціат молекулярного фрагменту з іоном натрію.

За пробним хроматографуванням, з використанням як елюенту 100 % метанолу, визначено основні сигнали в мас-спектрах хроматографічних піків, які відповідають початковим речовинам та продуктам реакцій. Часи утримування продуктів реакції згідно табл. 4.6 мало відрізняються між собою. Розділення для цього, сильного, елюенту є поганим, що демонструє приклад типової хроматограми, яку приведено на рис. 4.4.

Згідно огляду літератури, для ОФ-ВЕРХ епоксидних сполук (смол) найчастіше використовували ацетонітрил, як органічний компонент для підсилення елюаційної здатності рухомої фази, а також застосовують градієнтне елюювання, що зумовлює тривалий час хроматографування (30-60 хв.), який є необхідним для таких складних олігомерних сумішей. Для досліджених у даній роботі сполук (систем) найбільш гідрофобним компонентом, який в своїй структурі не містить гідроксильних чи карбоксильних груп, можна вважати ЕД-24. Час утримування смоли ЕД-24 на 100 % метанолі складає 2,024 хв., що відповідає коефіцієнту ємності $(2,00 - 1,17)/1,17=0,71$. У першому наближенні при переході на рухому фазу, яка містить аценотітрил, можна скористатися співвідношенням для ізоелюотропних рухомих фаз [206], у випадку переходу від метанолу $\varphi(\text{MeCN}) = 0,78 \cdot \varphi(\text{MeOH})$. Тому для досягнення такої ж сили елюента достатньо близько 80 % об. ацетонітрилу, однак, слід пам'ятати, що це співвідношення є справедливим для середини діапазону концентрацій. Також можна скористатися простим правилом – при збільшенні вмісту органічного модифікатора в рухомій фазі на

10 % об. величина коефіцієнту утримування зменшується в 2-3 рази. Це правило орієнтовно відображає прямолінійну залежність логарифму коефіцієнта утримування від об'ємної частки (φ) органічного модифікатора в рухомій фазі $\ln k = \ln k_0 + S \cdot \varphi$. [210, 211]. Допустимо, що при переході до вмісту ацетонітрилу 90 % коефіцієнт утримування зростає втричі, і якщо взяти за основу його величину для 100 % метанолу, тоді $0,71 \cdot 3 = 2,3$. Отримана величина задовільно узгоджується з даними роботи [199]. Для дигліцидилового етеру бісфенолу А (ДГЕБА) час утримування на різних колонках складав 10,17 хв. ($k = (10,17 - 2,9) / 2,9 = 2,51$) та 14,04 хв. ($k = (14,04 - 3,49) / 3,49 = 3,02$), а склад елюента в момент виходу піку з колонки для використовуваного градієнту ацетонітрилу був 84 % об. та 97 % об. Таким чином, для досягнення величини коефіцієнта утримування для ДГЕБА в рекомендованому [204] діапазоні можна застосувати ацетонітрильний елюент з вмістом води 10 % об.

Випробування ізократичного режиму з елюентом 90 % ацетонітрилу дало можливість покращити розділення і збільшити часи утримування, зокрема, час утримування для ЕД-24 збільшився від 2,024 хв. до 12,821 хв., тобто коефіцієнт утримування став $(12,82 - 2,19) / 2,19 = 4,85$, що відповідає середині інтервалу, який рекомендовано [204].

Хроматограми повного іонного струму МС-детектора для смоли БД та ЕД-24 приведено на рис 4.8 та 4.9Б, з яких видно, що час утримування для БД складає 2,24 хв., а час утримування ЕД-24 – 12,82 хв.

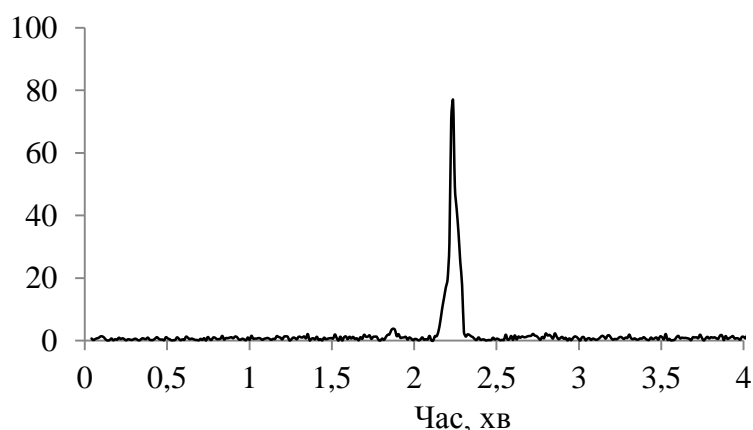


Рис. 4.8 Хроматограма повного іонного струму для бутандіолу з елюентом 90 % ацетонітрил

Як видно, БД практично не утримується на хроматографічній колонці (рис. 4.8) для даного сильного елюенту, оскільки містить дві гідрофільні гідроксильні

групи, і цей час є дещо більшим в порівнянні з мертвим часом хроматографічної системи (2,19 хв.). На хроматограмі ДАД для БД не спостерігається хроматографічного піку в цій ділянці часів, оскільки БД погано поглинає УФ-випромінювання при 210 нм. На хроматограмах повного іонного струму (ПІС) МС-детектора для синтезованих олігомерів пік БД також відсутній, оскільки для дослідження були взяті не безпосередньо реакційні суміші, а виділені після промивання від каталізатора та БД продукти реакції.

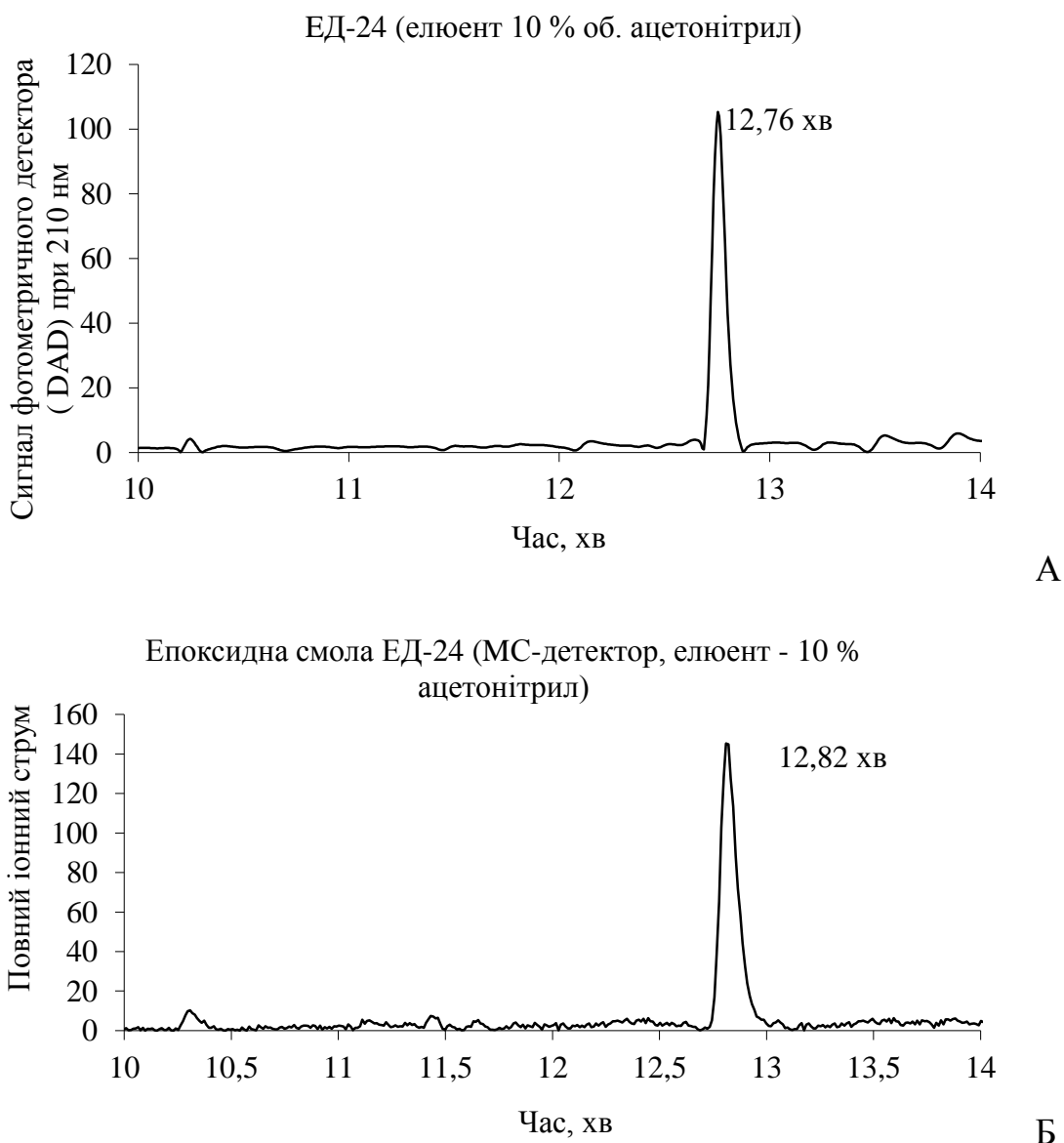


Рис. 4.9 Порівняння хроматограм епоксидної смоли ЕД-24, отриманих від двох послідовно розташованих після хроматографічної колонки детекторів: А) діодно-матричного фотометричного детектора 1290 DAD (1290 Infinity Diode Array Detector – Модель G4212A) та Б) мас-спектрометричного детектора (MS Q-TOF 6540)

У процесі хроматографування УФ-детектор працював при двох довжинах хвиль, 210 та 254 нм, і на обох хроматограмах було отримано пік з часом утримування в межах 12,760-12,773 хв. Для хроматографічного піку з часом утримування 12,760 хв. (рис. 4.9А) отримано УФ-спектр, який представлено на рис. 4.10. Цей спектр має максимуми поглинання: великий – при 225 нм та малий широкий – при 280 нм, що відповідає ароматичній структурі в смолі ЕД-24 і добре узгоджується з літературними спектральними даними [200] – максимуми у спектрі при 225 нм та 275 нм.

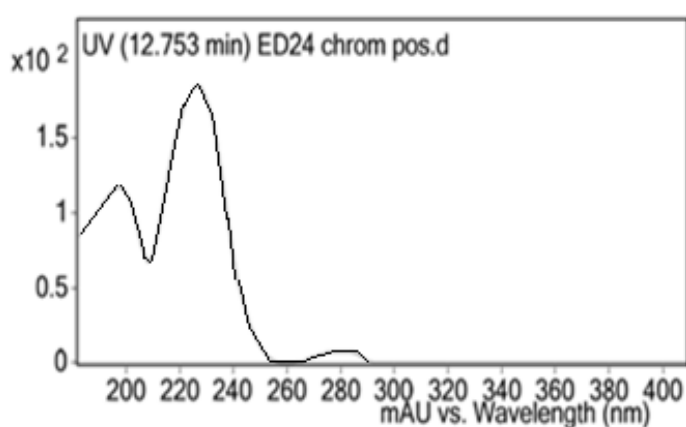


Рис.4.10 УФ-спектр хроматографічного піку ЕД-24, отримано з елюентом 90 % ацетонітрил

На рис. 4.11 приведено хроматограми повного іонного струму для синтезованих речовин. Для МС-детектора часи утримування та масові числа іонів для елюента 90 % ацетонітрил приведені в табл. 4.7.

На хроматограмі (рис. 4.9Б) повного іонного струму для ЕД-24 спостерігається пік з часом утримування – 12,821 хв. У мас-спектрі цього хроматографічного піка спостерігаються інші сигнали, ніж для метанольного елюенту, оскільки це зумовлено вмістом в елюенті води (10 %) та ацетонітрилу (90 %). У цьому випадку в мас-спектрі з іонізацією ESI для ЕД-24 спостерігається три основні сигнали: 1) іон з найменшою масою 357,1927, що відповідає іонному асоціату молекули ЕД-24 з водою – $[M+H_2O-H]$; 2) сигнал 379,1304 – $[M+AcN-2H]$; 3) сигнал 380,1328 – $[M+AcN-H]$.

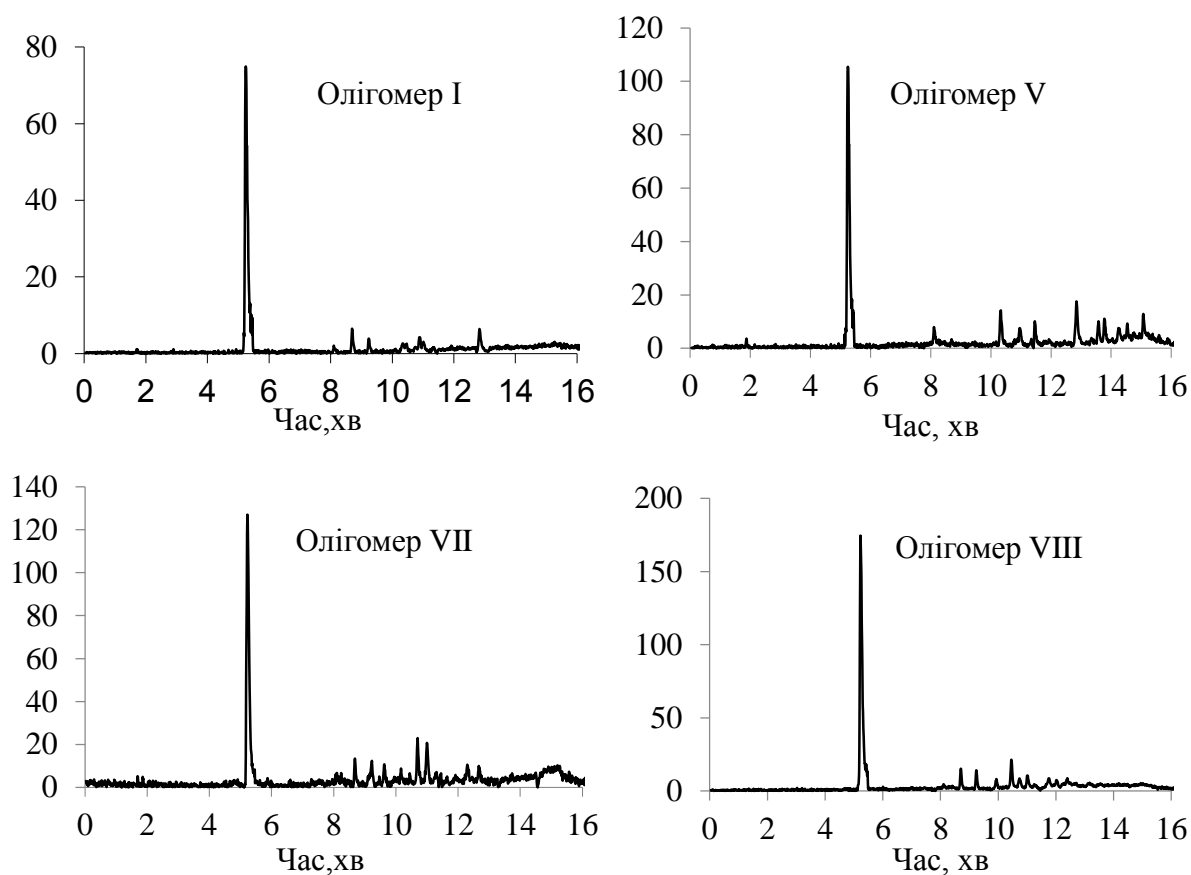


Рис. 4.12. Хроматограми повного іонного струму для синтезованих олігомерів з елюентом 90 % ацетонітрил

Таблиця 4.7

Мас-спектральні характеристики, які мали хроматографічні піки
для елюента 90 % ацетонітрил

Речовина	Час утримування MS за повним іонним струмом (TIC), хв.	Молекулярні сигнали в MS-спектрах хроматографічних піків
Бутандіол (M=90,1)	2,192	107,1654 130,1346
ЕД-24 (M=340,41)	12,821	357,1927 379,1304 380,1328
Олігомер-I (M=430,53)	5,257	491,2994
Олігомер-V (M=520,65)	5,254	486,2914
Олігомер-VII (M=576,28)	5,215	593,2037
Олігомер-VIII (M=502,25)	5,225	542,1669

На хроматограмі повного іонного струму для Олігомеру-I спостерігається пік з часом утримування 5,234 хв. У цьому випадку мас-спектр з іонізацією ESI

для Олігомеру-I має інтенсивний сигнал з масою 491,2994, що відповідає іонному асоціату молекули Олігомеру-I з іоном молекулою води та ацетонітрилу $[M+AcN+H_2O]$.

У мас-спектрі з іонізацією ESI для Олігомеру-V іон з масою 486,2914, що аналогічно до метанольного елюента, можна інтерпретувати як іонний асоціат молекулярного фрагменту без третбутилокси групи для однозаміщеної бутандіолом смоли ЕД-24 з ацетонітрилом. У мас-спектрі з іонізацією ESI для Олігомеру-VII іон з масою 593,2037 інтерпретується як іонний асоціат молекулярного фрагменту з водою – $[M+H_2O-H]$. У мас-спектрі з іонізацією ESI для Олігомеру-VIII іон з масою 542,1669 інтерпретується як іонний асоціат молекулярного фрагменту з ацетонітрилом – $[M+AcN-H]$.

На рис. 4.24 приведено співвідношення між часами піків для МС-детектора та ДАД-детектора. Це співвідношення добре апроксимується прямою лінією з коефіцієнтом нахилу, близьким до 1, та відтинком біля 0,02хв (1,2 с), що задовільно відповідає різниці 0,05 хв. у часах утримування для піку ЕД-24 на цих детекторах. Згідно з рис. 4.13, усі піки домішок з'являються як на хроматограмах повного іонного струму МС-детектора, так і для детектора ДАД при 210 нм, тому, що ці домішки містять ароматичний фрагмент, який входить у структуру ЕД-24.

Орієнтовну оцінку співвідношення між компонентами за результатами хроматографування можна здійснити за сигналом спектрофотометричного детектора при довжині хвилі світла, яка відповідає поглинанню ароматичного фрагмента в синтезованих сполуках, використовуючи як первинний параметр площі хроматографічних піків. Крім того, подібну оцінку можна виконати і за сигналом мас-спектрометричного детектора в режимі вибраних іонів, які, однозначно, відповідають певній речовині. Однак, для мас-спектрометричного детектування треба зробити допущення про те, що ефективність іонізації для різних сполук, за утворенням вибраних іонів, є приблизно однаковою. Для досліджених (синтезованих) сполук в табл. 4.8 приведено площі піків на

хроматограмах повного іонного струму, які нормалізовано до 100 % без врахування ефективності іонізації.

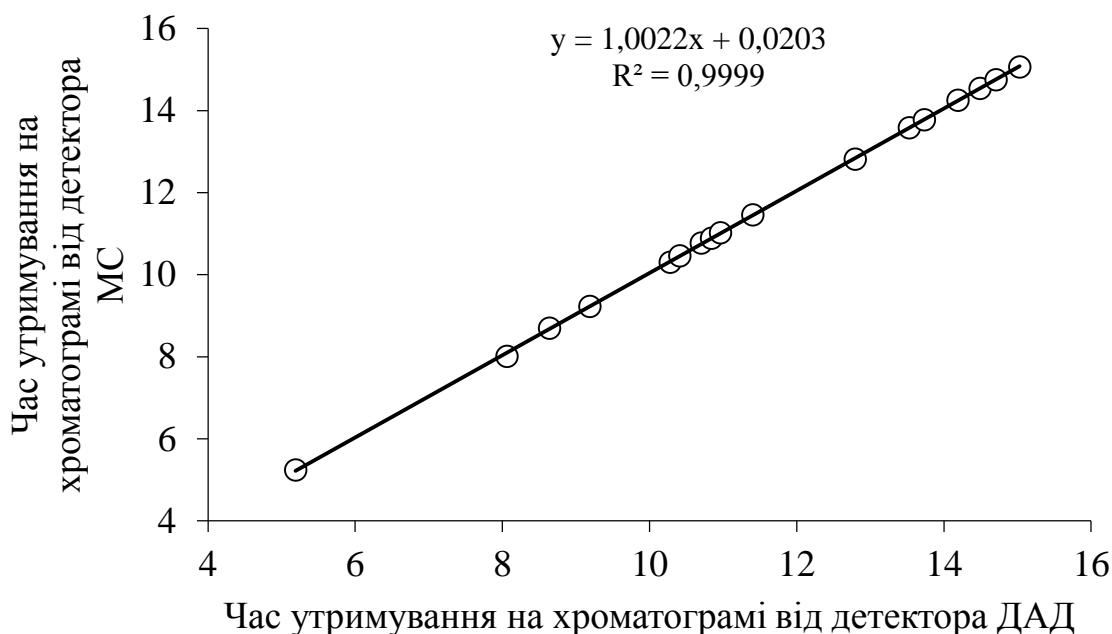


Рис. 4.13. Співвідношення між часами піків для МС-детектора та ДАД-детектора

З діаграми (рис. 4.14) видно, що концентрації домішкових компонентів знаходяться в межах від 0,5 до 11 %. Найбільший вміст (10,7 %) непрореагованої смоли ЕД-24 міститься в Олігомері-V, а найменший (0,64 %) – в Олігомері-VIII. Домішкові компоненти з часами утримування, більшими, ніж для піку ЕД-24 (12,8 хв.), характерні тільки для Олігомеру-V, що, ймовірно, зумовлено зшиваючою здатністю пероксидної групи і утворенням сполук з більшою молекулярною масою.

Крім того, на хроматограмі Олігомеру-V присутні піки при 11,4 та 11,5 хв., які відсутні на інших хроматограмах. Піки домішкових компонентів з часами утримування 8,7; 9,2; 10,3; 10,7; 11,0 хв. присутні на всіх хроматограмах

Таблиця 4.8

Площі піків на хроматограмах повного іонного струму, які нормалізовано до 100 % без врахування ефективності іонізації (елюент – 10 % Ацетонітрил)

Олігомер-I		Олігомер-V		Олігомер-VII		Олігомер-VIII	
Час, хв.	Площі піків, %	Час, хв.	Площі піків, %	Час, хв.	Площі піків, %	Час, хв.	Площі піків, %
5,245	82,31	5,220	61,40	5,231	72,11	5,225	73,01
8,102	0,91	8,132	2,67				
8,698	4,11	8,694	0,43	8,694	2,96	8,711	3,64
9,227	1,82			9,224	2,85	9,240	3,35
				9,632	2,22		
						9,935	1,74
				10,172	0,96		
10,341	1,43	10,327	6,09	10,448	1,29	10,453	6,53
10,463	1,01						
10,771	0,69			10,702	7,50	10,740	2,48
10,893	1,99						
11,025	1,66	10,977	2,61	11,01	6,00	11,027	2,86
		11,352	0,48				
		11,463	3,03				
						11,755	2,52
						12,031	1,29
				12,312	2,33	12,395	1,93
12,821 ЕД-24	4,07	12,841 ЕД-24	10,70	12,687 ЕД-24	1,80	12,704 ЕД-24	0,64
		13,580	2,60				
		13,779	3,14				
		14,253	1,50				
		14,540	1,54				
		14,75	0,43				
		15,069	3,37				

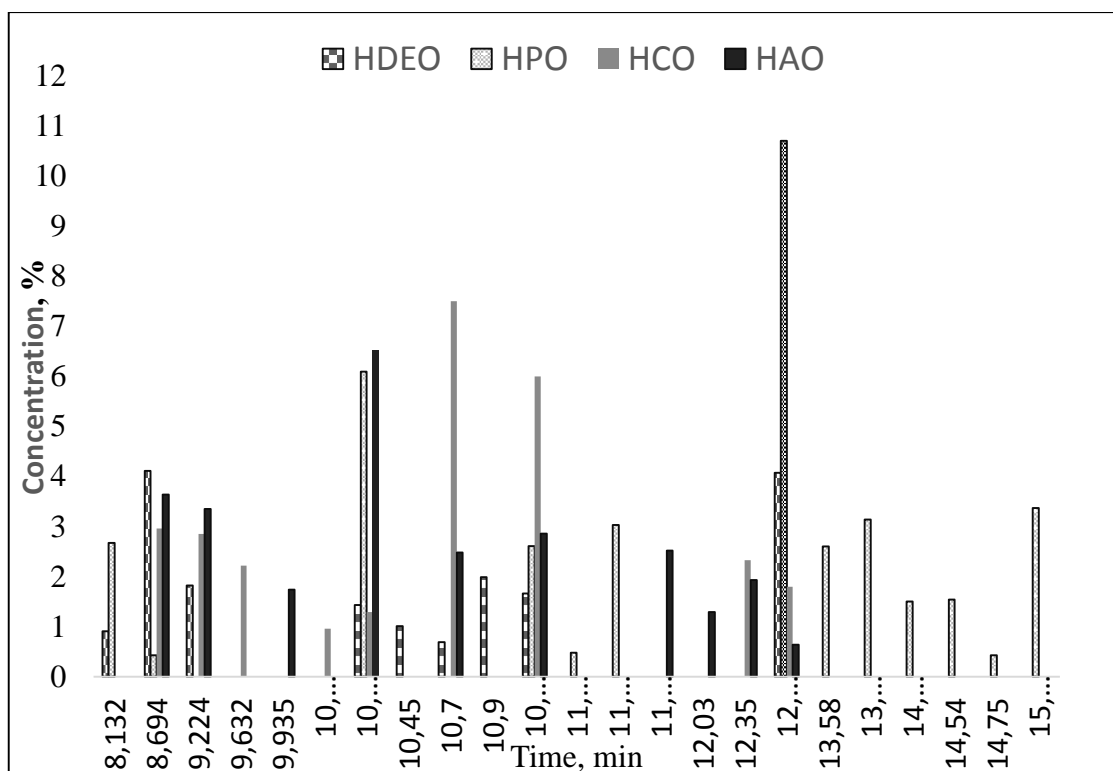


Рис. 4.14. Співвідношення між часами піків для МС-детектора та ДАД-детектора.

Методом ОФ-ВЕРХ в ізократичному режиму з ацетонітрильним елюентом, який містив 10 % води, проведено розділення синтезованих гідроксилвмісних олігомерів на основі епоксидної смоли ЕД-24.

За результатами детектування з МС-детектором та ДМ-детектором проведено ідентифікацію основних піків, а також встановлено, що піки домішок містять у своїй структурі ароматичний фрагмент від ЕД-24.

Виявлено різницю у складі домішкових компонентів для Олігомеру-V, у порівнянні з усіма іншими дослідженими сполуками, що полягає в утворенні речовин, які мають більші часи утримування, ніж ЕД-24 і, ймовірно, є продуктами конденсації.

Встановлено, що вміст основного компоненту в синтезованих сполуках знаходиться в межах 61-83 %, а залишковий вміст ЕД-24 – в межах 0,6-10 %. Найвищий вміст домішок та залишку смоли ЕД-24 (10 %) спостерігається для Олігомеру-V.

МС метод дає додаткове переконливе підтвердження результатів хімічного аналізу та ІЧ- й ЯМР-спектроскопічних досліджень щодо структури деяких гідроксилпохідних епоксидної смоли ЕД-24.

4.5. Термічна стабільність синтезованих олігомерів

Оцінку термічної стабільності деяких синтезованих олігомерів проводили за методикою, описаною в підрозділі 2.2, з допомогою приладу Mettler Toledo Star TGA/DSC. Для досліджень вибрано олігомери V-IX. Результати досліджень наведено в додатку (рис. 13) табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Термічна стійкість олігомерів

Олігомер	Температура, за якої спостерігається втрата маси, К			
	Перший етап втрати маси		Другий етап втрати маси	
	Початок	Кінець	Початок	Кінець
Олігомер-V	383	483	653	713
Олігомер-VI	453	493	653	723
Олігомер-VII	383	503	603	733
Олігомер-VIII	383	553	380	723
Олігомер-IX	493	573	360	723

Аналізуючи дані, представлені в додатку (рис. 13) і табл. 4.9, що демонструють термічну стабільність олігомерів на основі низькомолекулярного діолу, а саме Олігомер-V, Олігомер-VII і Олігомер-VIII, знаходимо, що такі продукти починають розкладатися вже при 383 К. За температур від 653 до 723 К відбувається різка втрата маси, яка за 723 К становить 90 %. Як видно із рис. 4.27 (ТГА для Олігомеру-V), втрата маси вже за 383 К відбувається внаслідок розкладу пероксидних груп, які містяться у структурі Олігомер-V, при цьому на ТГА для Олігомеру-VI – олігомеру, який також містить у своїй структурі пероксидні групи, маса починає втрачатися при 493 К. Це можна пояснити тим, що молекулярна маса Олігомер-VI є досить великою (M_n 2350 г/моль), тому загальна втрата маси є незначною. За температури 663 К починають

розкладатися інші, більш стійкі фрагменти молекули Олігомеру-V та Олігомеру-VI. За досліджуваних умов максимальна втрата маси Олігомеру-V становила 92 % і спостерігалася за 1673 К, для Олігомеру-VI – 98 % за 813 К.

Втрату маси при температурі 383 К Олігомеру-VII можна пояснити взаємодією між функційними групами цього олігомеру, в результаті чого виділяється низькомолекулярний продукт (вода). Далі йде розклад термостійкіших фрагментів молекули. Максимальна втрата маси Олігомеру-VII становила 90 % за 1673 К.

При дослідженні термічної стабільності олігомерів, що містять у своїй структурі подвійні зв'язки (Олігомер-VIII і IX), знаходимо, що Олігомер-IX є значно стабільнішим у порівнянні із Олігомером-VIII. Так, розклад останнього починається за температури 383 К, а Олігомеру-IX – за 493 К. Максимальна втрата маси Олігомер-VIII становила 94 % і спостерігалася за 1673 К, для Олігомер-IX – 98 % за 813 К. Виходячи із даних, наведених у табл. 4.4, можна зробити висновок, що найбільшу термічну стабільність мають продукти на основі олігомеру PolyTHF -200, тобто Олігомер-VI та Олігомер-IX.

За результатами проведених у даному розділі досліджень можна зробити такі висновки:

- ✓ з використанням ІЧ- та ЯМР-спектроскопії підтверджено структуру синтезованих олігомерів;
- ✓ за допомогою ІЧ-спектроскопії визначено вміст гідроксильних груп у синтезованих олігомерах;
- ✓ використання обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням дало можливість встановити вміст основного компонента у синтезованих сполуках;
- ✓ встановлено термічну стабільність синтезованих олігомерів за допомогою термогравіметричних досліджень.

Результати експериментів, описаних в цьому розділі, опубліковані у наукових працях [205, 207, 208].

РОЗДІЛ 5

ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОКСИЛВМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ У ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ВИРОБІВ. ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Отримання виробу із заданими експлуатаційними характеристиками може досягатися поєднанням у полімерному виробі різних за природою сполук. Причому, найкращі характеристики досягаються у випадку, коли всі компоненти полімерної суміші хімічно зв'язані між собою. Синтезовані і описані вище гідроксилпохідні епоксидних смол, поряд із присутністю в їх молекулах вільної первинної та вторинної гідроксильних груп, містять епоксидну, пероксиду або карбоксильну чи акрилатну групи. Наявність у синтезованих олігомерах різних за природою функційних груп дає можливість формувати полімерні матеріали як за радикальним, так і за конденсаційним механізмами, а також використовувати їх як активні добавки до різноманітних промислових сумішей, зокрема, до бітумних сумішей, при формуванні виробів на основі еластомерів та в полімерних системах за участю ізоціанатів. Введення у такі суміші відповідних олігомерів дозволить регулювати ті чи інші експлуатаційні властивості готового виробу.

Виходячи з цього, у даному розділі вивчено можливість застосування синтезованих олігомерів при створенні захисних покриттів, бітум-полімерних та гумових сумішей.

5.1. Захисні покриття на основі епокси-олігомерних сумішей

Формування виробів на основі епокси-олігомерних сумішей в присутності функційних олігомерів проводили за методикою, описаною в підрозділі 2.5. Як вихідні сполуки використовували: промислову діанову епоксидну смолу ЕД-20, 4,4'-дифенілметандіізоціанат (MDI), амінові затвердники – ПЕПА і ТЕТА, а також пластифікатор – олігоестеракрилат (ТГМ-3).

5.1.1. Формування виробів на основі епокси-олігомерних сумішей в присутності олігомерів з епоксидною та гідроксильними групами. Як вихідні сполуки у даному випадку використовували Олігомери I і III. Як основу таких сумішей вибрали діанову епоксидну смолу ЕД-20. Ізоціанатом слугував 4,4'-дифенілметандіізоціанат (MDI). Як затвердник використовували триетилтетраамін (ТЕТА). Для порівняння вивчали суміш, в якій, замість функційного олігомеру, використовували 1,4-бутандіол (БД).

Склад епокси-олігомерної суміші за участю Олігомерів I і III – сполук, які містять у своїй структурі кінцеві епоксидну, первинну і вторинні гідроксильні групи, подано в табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

Склад епокси-олігомерної суміші за участю Олігомерів I і III

Компонент	Вміст компонента в суміші, % мас.				
	I	II	III	IV	V
ЕД-20	85,0	92,5	85,0	85,0	70,0
Олігомер-I	–	5,0	10,0	–	20,0
Олігомер-III	–	–	–	10,0	–
БД	10,0	–	–	–	–
MDI	5,0	2,5	5,0	5,0	10,0
ТЕТА	11,8	12,1	12,0	11,9	11,8

Примітка: кількість затвердника розраховували у співвідношенні 14 г затвердника на 20 г епоксидних груп.

У процесі формування полімерних плівок на основі епокси-ізоціанатних сумішей (табл. 5.1) необхідно було встановити: як впливає на вміст гель-фракції та твердості плівок температура, тривалість процесу, природа олігомеру, його кількість та кількість використаного діізоціанату.

Результати, отримані внаслідок структурування епокси-ізоціанатних сумішей, за методикою, описаною в розділі 2, подані в табл. 5.2 і 5.3.

Таблиця 5.2

Залежність вмісту гель-фракції у зразках від складу суміші, температури та часу структуривання

Суміш (відповідно табл. 5.1)	Т, К	Значення показника за час структуривання, хв.				
		24 год. н. у.	15	30	60	90
I	383	69,4	74,7	80,2	84,7	85,4
	403	69,4	76,7	83,1	84,8	85,7
	423	69,4	80,4	84,8	85,4	85,9
II	383	72,9	77,3	82,1	85,6	87,2
	403	72,9	83,3	88,7	91,1	94,9
	423	72,9	86,6	93,3	94,8	95,5
III	383	74,1	78,9	84,6	90,8	92,6
	403	74,1	83,3	89,5	93,2	95,4
	423	74,1	90,6	94,7	97,1	97,3
IV	383	72,6	81,3	85,7	88,1	90,2
	403	72,6	85,2	89,8	94,3	95,9
	423	72,6	88,7	95,4	96,2	96,5
V	383	74,3	78,8	85,4	91,7	92,9
	403	74,3	87,8	91,4	95,5	96,4
	423	74,3	89,1	95,8	96,7	97,1

Аналіз результатів, поданих у табл. 5.2 і 5.3, свідчить про те, що вміст гель-фракції у зразках і твердість полімерних плівок залежать від складу суміші, температури та тривалості структуривання. Епокси-ізоціанатні суміші, які містять Олігомер I (III), вже за кімнатної температури утворюють плівки, які за твердістю та вмістом нерозчинних продуктів мають більші значення у порівнянні із сумішшю, що не має у своєму складі Олігомеру I (III) (суміш I).

Це свідчить про те, що Олігомер I (III), внаслідок присутності в його молекулах вільної епоксидної групи, за кімнатної температури приймає участь

у формуванні полімерної плівки. Нагрівання плівок до 383 К і вище сприяє формуванню тривимірних сіток, як для сумішей, що містять Олігомер I (III) (суміш II-V), так і для суміші, яка замість Олігомеру I (III) містить БД (суміш I). Це дає можливість зробити припущення про те, що при нагріванні відбуваються реакції, які приводять до утворення зшитих структур. За кімнатної температури на першій стадії при змішуванні Олігомеру I (III) з MDI відбувається швидка взаємодія вільної первинної гідроксильної групи Олігомеру I (III) з ізоціанатною групою MDI.

Таблиця 5.3

Залежність твердості плівок у зразках від складу суміші, температури та часу структурування

Суміш (відповідно табл. 5.1)	Т, К	Значення показника за час структурування, хв.				
		24 год., н. у.	15	30	60	90
I	383	0,44	0,69	0,71	0,71	0,71
	403	0,44	0,73	0,76	0,76	0,77
	423	0,44	0,79	0,80	0,80	0,80
II	383	0,62	0,72	0,81	0,81	0,81
	403	0,62	0,74	0,81	0,81	0,81
	423	0,62	0,80	0,81	0,81	0,81
III	383	0,65	0,77	0,81	0,88	0,88
	403	0,65	0,79	0,83	0,88	0,88
	423	0,65	0,81	0,88	0,88	0,89
IV	383	0,51	0,67	0,71	0,79	0,86
	403	0,51	0,70	0,77	0,84	0,86
	423	0,51	0,73	0,80	0,86	0,87
V	383	0,66	0,78	0,81	0,88	0,89
	403	0,66	0,79	0,85	0,88	0,89
	423	0,66	0,83	0,86	0,89	0,89

Аналогічні реакції відбувається і у випадку суміші I. Виходячи з того, що у запропонованих сумішах (табл. 5.1) використано мольний надлишок сполук,

які містять первинну гідроксильну групу, відбувається повна взаємодія ізоціанатних груп MDI з утворенням лінійних сполук, що містять вільну епоксидну групу (суміш II-V) або гідроксильну групу (суміш I). До утворених на першому етапі сполук, у відповідності до описаного в табл. 5.1 складу, додавали епоксидну смолу ЕД-20 і затвердник ТЕТА. При витримуванні таких сумішей впродовж 24 год. за нормальних умов відбувалося структурування компонентів суміші. У випадку суміші I, у реакцію утворення тривимірних структур вступали тільки молекули ЕД-20 та ТЕТА. У сумішах II-V у процесах структурування приймають участь не тільки молекули ЕД-20, але й утворені внаслідок взаємодії на першому етапі сполуки за реакцією Олігомеру I (III) із MDI. Це приводить до збільшення вмісту гель-фракції і твердості плівок на основі сумішей II-V у порівнянні із сумішшю I (табл. 5.2 і 5.3). Нагрівання зразків до 383 К і вище приводить до збільшення як гель-фракції, так і твердості плівок, внаслідок взаємодії залишкових епоксидних груп з вторинними і первинними групами компонентів суміші II-V (табл. 5.2, 5.3). У суміші I при нагріванні можлива взаємодія між первинними гідроксильними групами БД із залишковими епоксидними групами смоли ЕД-20. На це вказує той факт, що, незважаючи на підвищення температури до 423 К, вміст гель-фракції за 90 хвилин практично не змінюється (табл. 5.2). У випадку сумішей II-V, у склад яких входять Олігомер I (III) і які, крім того, містять вторинні гідроксильні групи, підвищення температури позитивно впливає на підвищення вмісту нерозчинних продуктів.

Аналізуючи наведені у табл. 5.2 і 5.3 результати, в цілому можна зробити висновок, що використання Олігомеру I (III), у порівнянні з БД, сприяє процесу формування полімерних плівок, які характеризуються підвищеним вмістом гель-фракції та високою твердістю. Збільшення кількості Олігомеру I (III) також приводить до зростання вищезазначених показників. На вміст нерозчинних продуктів практично не впливає природа використаних Олігомерів I, III. Підвищення температури та збільшення тривалості процесу сприяє збільшенню як гель-фракції, так і твердості отриманих полімерних плівок. Це останнє

твердження вказує на те, що за підвищених температур та збільшення тривалості формування плівок мають місце реакції, які не пов'язані із взаємодією епоксидних груп ЕД-20 та Олігомеру I (III) із амінними групами затвердника ТЕТА.

З метою встановлення хімізму процесу формування полімерних плівок за участю компонентів (табл. 5.1) були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження, які проводили за методикою, описаною в розділі 2. Для дослідження вибрано суміш III і IV (табл. 5.1).

У відповідності до методики, на першому етапі Олігомер I (III) або БД змішували з MDI до утворення однорідної маси. При цьому, як свідчать результати, наведені на рис. 5.1, відбувається різке зменшення інтенсивності смуги поглинання при $2263\text{--}2275\text{ cm}^{-1}$, яка відноситься до валентних коливань ізоціанатної групи. Поряд з цим, зростає інтенсивність смуги поглинання при 1730 cm^{-1} , що вказує на утворення карбаматних груп (рис. 5.1). Отримані результати вказують на те, що при змішуванні Олігомеру I (III) або БД із MDI відбувається взаємодія за реакцією (5.1):

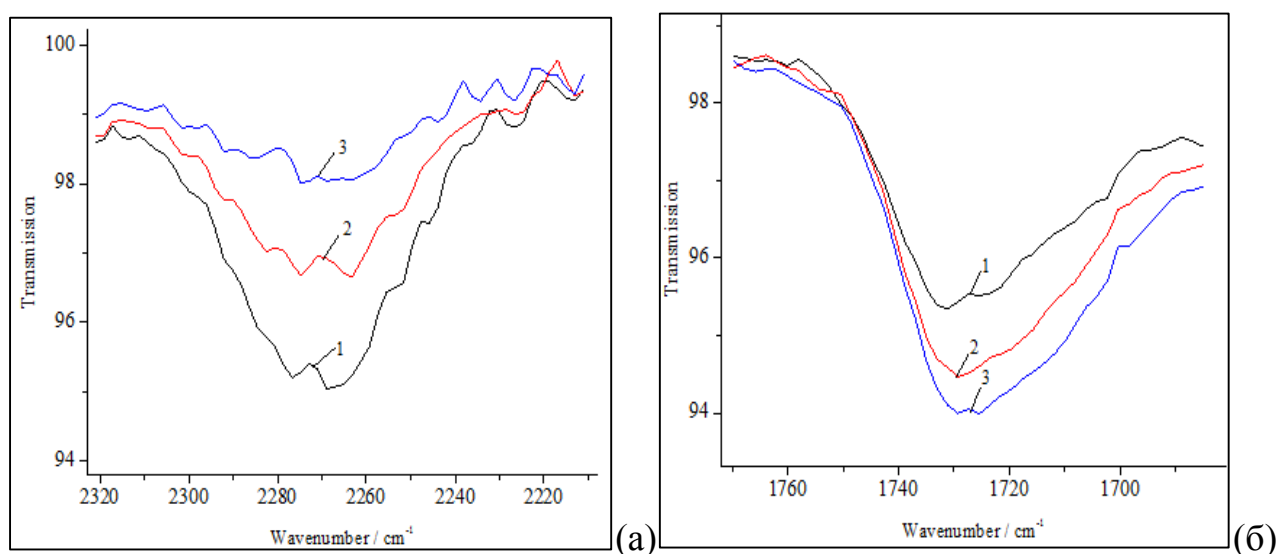
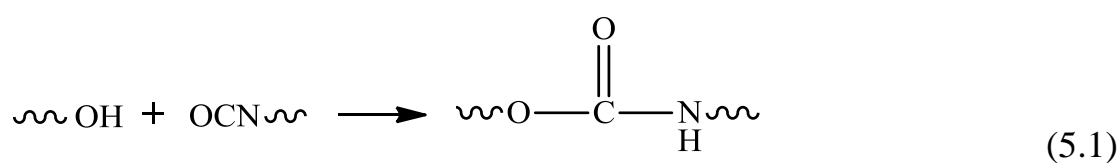


Рис. 5.1. Інтенсивність смуги поглинання ізоціанатної групи (а) в MDI та карбонільної групи в карбаматах (б) при взаємодії Олігомеру I з MDI впродовж 30 (1), 90 (2) і 150 с (3) за нормальних умов

Реакція (5.1) приводить до повного вичерпування ізоціанатних груп, що дає можливість використовувати утворений продукт для подальшого суміщення його з епоксидною смолою ЕД-20 та аміним затвердником ТЕТА.

ІЧ-спектр суміші ІІІ (табл. 5.1) після змішування всіх компонентів наведено на рис. 5.2 (спектр 1). Спектр 2 (рис. 5.2) був знятий після витримування суміші впродовж 24 год. за нормальних умов з подальшим нагріванням її при 383 К (30 хв.), надалі при 403 К (30 хв.) і 423 К (30 хв.). Як свідчать результати, наведені на рис. 5.2, спектри не є ідентичними.

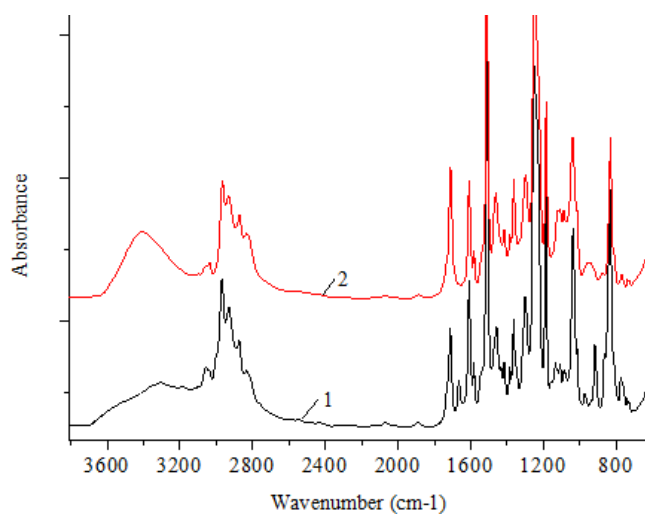


Рис. 5.2. ІЧ-спектр суміші ІІІ (табл. 5.1) після змішування всіх компонентів (спектр 1) та подальшою їх витримкою впродовж 24 год. за нормальних умов та поступовим нагріванням при 383 К (30 хв.), 403 К (30 хв.) і 423 К (30 хв.) (спектр 2)

У наведеному на рис. 5.2 спектрі 1 відсутня смуга поглинання при 3300 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням гідроксильної групи. Це вказує на вичерпування $-\text{OH}$ груп в Олігомері ІІІ внаслідок реакції з MDI. Надалі, епоксидні групи смоли ЕД-20 та Олігомеру І взаємодіють із молекулами затвердника ТЕТА, внаслідок чого відбувається розкриття епоксидного кільця з утворенням вторинних гідроксильних груп, про що свідчать результати, наведені на рис. 5.2 (спектр 2). Про взаємодію епоксидних груп свідчать також результати, наведені на рис. 5.3.

Так, у приготуваній суміші ІІІ при 918 см^{-1} знайдено достатньо інтенсивну смугу поглинання (рис. 5.3), що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця у смолі ЕД-20 і в продукті взаємодії Олігомер-І з MDI. Витримування суміші впродовж 24 год. за кімнатної температури та подальше нагрівання приводить до практичного зникнення такої групи.

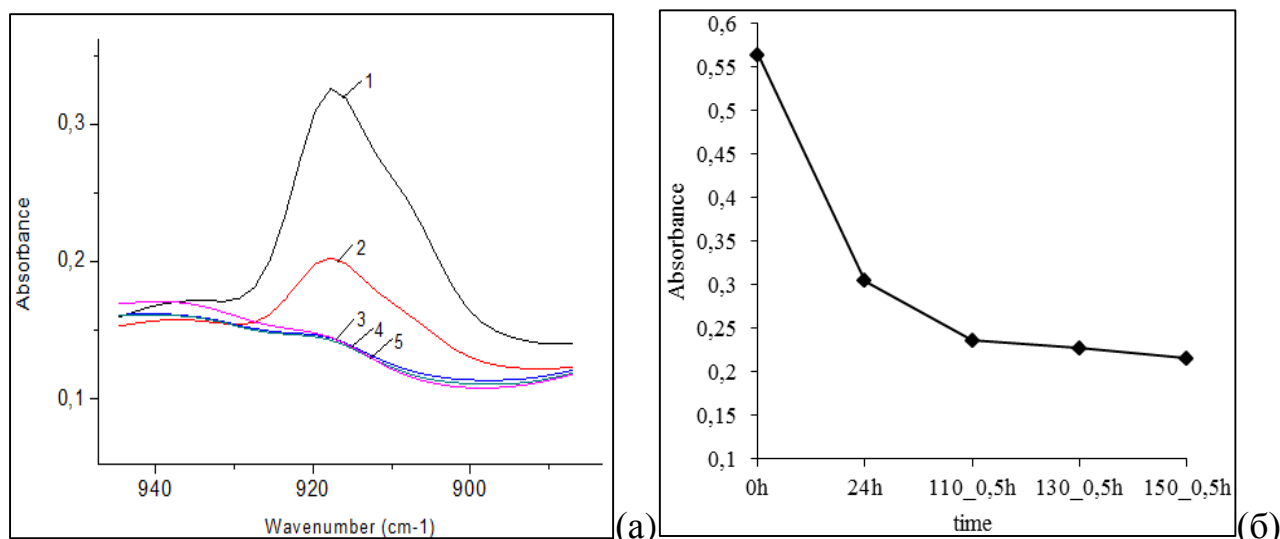


Рис. 5.3. Інтенсивність смуги поглинання (а) та зміна її інтенсивності (б) при 918 cm^{-1} у суміші III після приготування суміші (1), після витримання її за кімнатної температури впродовж 24 год. (2) та при нагріванні за 383 К (30 хв.) (3), 403 К (30 хв.) (4) і 423 К (30 хв.) (5)

Утворення гідроксильних груп у процесі формування виробу на основі суміші III ілюструють результати, наведені на рис. 5.4.

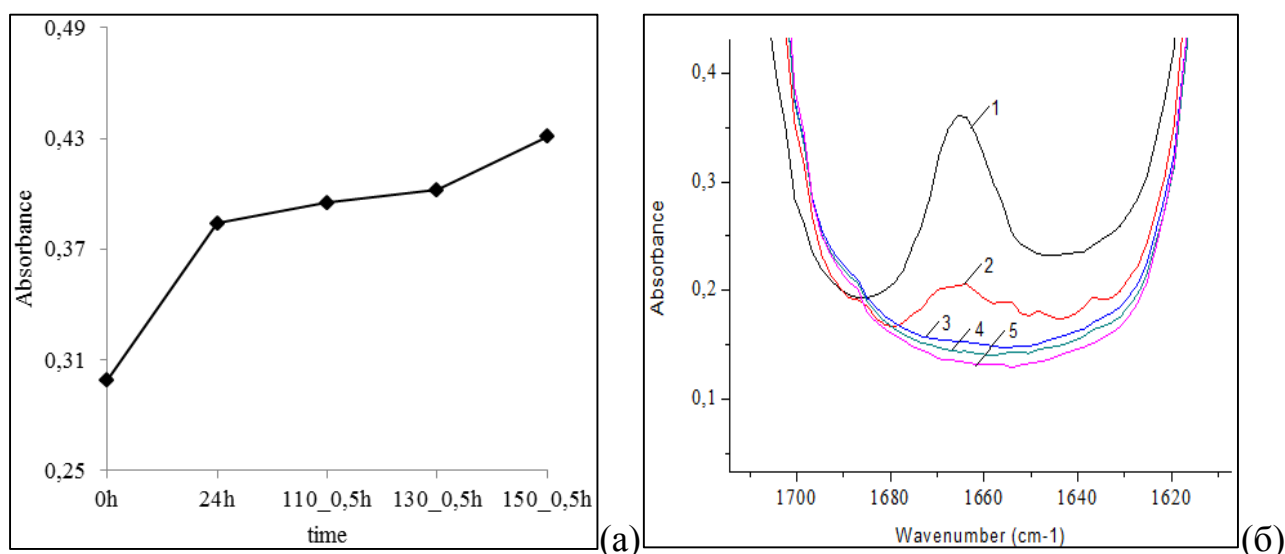
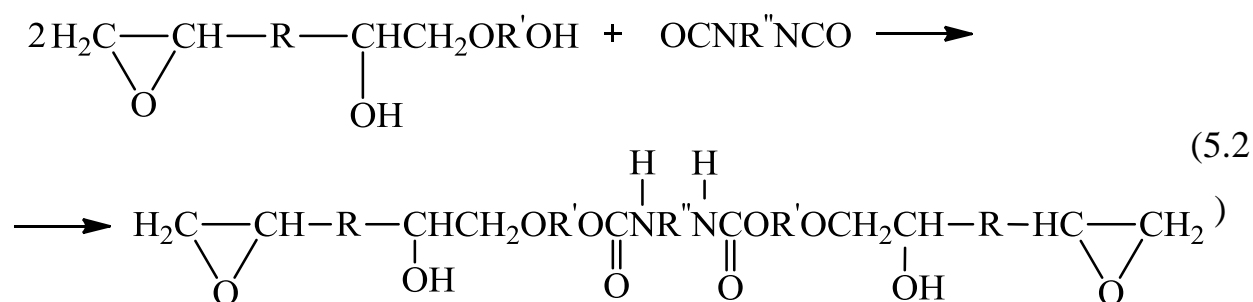


Рис. 5.4. Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних гідроксильних груп при 3400 cm^{-1} (а) та інтенсивності смуги поглинання при 1660 cm^{-1} (б) при нагріванні за 383 К (30 хв.) (3), 403 К (30 хв.) (4) і 423 К (30 хв.) (5), що відповідає деформаційним коливанням первинної аміногрупи затвердника ТЕТА, у суміші III у процесі структурування

Аналогічні результати отримано при вивченні структурування суміші IV.

На основі проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень сумішей, в складі яких міститься олігомер з вільною епоксидною та первинною та вторинними гідроксильними групами, можна констатувати, що на початку при змішуванні олігомеру I або III за кімнатної температури відбувається взаємодія, яку можна подати рівнянням:



Утворений за рівнянням (5.2) продукт містить кінцеві епоксидні групи та уретановий фрагмент. Подальше додавання до утвореного продукту епоксидної смоли ЕД-20 та затвердника ТЕТА приводить, за описаних вище умов, до утворення зшитих структур, що містять фрагменти епоксидної смоли ЕД-20 та діізоціанату.

5.1.2. Формування виробів на основі епокси-олігомерних сумішей в присутності олігомерів з пероксидною та гідроксильними групами. Олігомери V і VI, у порівнянні з вище описаними олігомерами I і III, у своїй структурі, замість епоксидної групи, містять пероксидний фрагмент. Така будова олігомерів визначила підхід до формування зшитих структур за їх участю. Наявність в їх структурі –O–O– зв'язку дозволяє формувати епокси-олігомерні суміші, в складі яких можуть знаходитися ненасичені сполуки. З іншого боку, наявність первинної і вторинних гідроксильних груп дає можливість вводити в таку суміш діізоціанати.

Склад епокси-олігомерних сумішей за участю ненасичених компонентів, зокрема, олігоестеракрилату, подано в табл. 5.4. Затвердником таких сумішей слугував ПЕПА.

Таблиця 5.4.

Склад епокси-олігомерної суміші за участю Олігомерів V і VI

Компонент	Вміст компоненту в суміші, % мас.		
	I	II	III
ЕД-20	80,0	80,0	80,0
Олігомер V	10,0	–	-
Олігомер VI	–	10,0	–
ТГМ-3	10,0	10,0	10,0
ПЕПА	11,2	11,2	11,2

Примітка: кількість затвердника розраховували у співвідношенні 14 г затвердника на 20 г епоксидних груп.

Формування полімерних плівок проводили ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 годин, а потім – при нагріванні за температури 383 К або 423 К впродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хвилин. Результати із структурування епокси-олігомерних сумішей подані в табл. 5.5.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що при структуруванні плівок на основі сумішей I та II, які містять синтезований Олігомер V або VI, за кімнатної температури, впродовж 24 год., незважаючи на те, що вони містять 42,3 і 44,1 % нерозчинних продуктів, плівки залишаються липкими. Подальше нагрівання таких плівок до 383 або 423 К приводить до підвищення вмісту нерозчинних продуктів і твердості отриманих полімерних плівок.

Причому, за температури 383 К збільшення часу структурування таких плівок приводить до підвищення як вмісту гель-фракції, так і твердості отриманих плівок. Інша картина спостерігається у випадку структурування за температури 423 К. У цьому випадку, вже за 45 хв. вміст нерозчинних продуктів сягає 96,8 і 98,5 % при твердості 0,76 та 0,87 відн. од.

Таблиця 5.5

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок у зразках від складу суміші, температури та часу структуривання

Суміш (відповідно до табл. 5.4)	Т, К	Показник	Час структуривання, хв.					
			24 год., н. у.	15	30	45	60	75
I	383	Г	42,3	78,3	80,2	82,4	83,7	84,6
		Т	–	0,14	0,07	0,16	0,48	0,61
	423	Г	42,3	84,1	86,3	88,1	93,6	96,8
		Т	–	0,22	0,63	0,70	0,72	0,76
II	383	Г	44,1	67,4	71,6	73,6	76,3	77,2
		Т	-	0,21	0,25	0,44	0,47	0,58
	423	Г	44,1	68,5	76,8	98,5	98,7	98,8
		Т	-	0,26	0,51	0,82	0,83	0,83
III	423	Г	71,0	79,1	86,6	87,6	92,1	92,1
		Т	0,26	0,71	0,82	0,87	0,87	0,87

Примітки: Г – вміст гель-фракції %; Т – твердість плівок, відносні одиниці.

Це вказує на те, що у випадку підвищення температури із 383 до 423 К у структуриванні приймають участь як первинні, так і вторинні гідроксильні групи синтезованого Олігомеру V (VI). Такі групи за температури 423 К здатні взаємодіяти як із залишковими епоксидними групами, так і між собою, що приводить до додаткового зшивання компонентів полімерної суміші. Крім цього, молекули Олігомеру V (VI) містять у своїй структурі вільні пероксидні групи, які за температури 423 К здатні розкладатися з утворенням вільних радикалів. Утворені вільні радикали ініціюють тривимірну кополімеризацію молекул олігоестеракрилату ТГМ-3 і, тим самим, сприяють підвищенню кількості нерозчинних продуктів. У випадку суміші III, яка не містить синтезованого Олігомеру V (VI), за температури 423 К також спостерігається в

часі збільшення гель-фракції, водночас її величина не досягає показників, отриманих у суміші, в якій міститься Олігомер V (VI) (суміш I і II). У полімерній суміші III збільшення вмісту нерозчинних продуктів у часі можливе тільки внаслідок взаємодії вторинних гідроксильних груп, що містяться і утворюються при структуруванні смоли ЕД-20, із залишковими епоксидними. Молекули ТГМ-3 через відсутність ініціатора кополімеризації у полімерній суміші III не приймають участі у процесі формування плівок, а слугують тільки пластифікатором у сформованій плівці.

Надалі вивчали епокси-олігомерні суміші, в складі яких, замість олігоестеракрилату ТГМ-3, використовували MDI. Склад таких епокси-олігомерних сумішей подано в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Склад епокси-олігомерної суміші за участю Олігомерів V і VI

Компонент	Вміст компоненту в суміші, % мас.		
	I	II	III
ЕД-20	85,0	85,0	85,0
Олігомер V	10,0	–	–
Олігомер VI	–	10,0	–
БД	–	–	10,0
MDI	5,0	5,0	5,0
ТЕТА	11,8	11,8	11,8

Примітка: кількість затвердника розраховували у співвідношенні 14 г затвердника на 20 г епоксидних груп.

Формування виробу за участю описаних в табл. 5.6 сумішей проводили аналогічно структуруванню, що містить Олігомер I або III (див. розділ 5). На початку, Олігомер V і VI змішували з діізоціанатом, і до утвореної однорідної суміші додавали епоксидну смолу та затвердник ТЕТА.

Результати, отримані внаслідок структурування епокси-ізоціанатних сумішей, за методикою, описаною в розділі 2, подано в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок у зразках від складу суміші, температури та часу структуривання

Суміш	Т, К	Показник	Час структуривання, хв.				
			24 год., н. у.	15	30	60	90
I	383	Г	70,2	77,8	85,5	92,3	95,6
		Т	0,47	0,56	0,69	0,83	0,88
	403	Г	70,2	81,5	88,9	95,6	95,8
		Т	0,47	0,59	0,75	0,88	0,89
	423	Г	70,2	84,1	87,4	96,1	96,3
		Т	0,47	0,72	0,78	0,89	0,89
II	383	Г	69,8	78,4	84,3	90,1	95,9
		Т	0,45	0,52	0,68	0,81	0,84
	403	Г	69,8	82,2	87,3	93,9	96,7
		Т	0,45	0,55	0,73	0,83	0,85
	423	Г	69,8	85,7	89,1	95,4	96,1
		Т	0,45	0,71	0,76	0,84	0,86
III	423	Г	69,4	80,4	84,8	85,4	85,9
		Т	0,44	0,79	0,80	0,80	0,80

Примітки: Г – вміст гель-фракції %. Т – твердість плівок. відносні одиниці.

З табл. 5.7 знаходимо, що вміст гель-фракції та твердість плівок, структурованих за кімнатної температури впродовж 24 год., практично не залежать від складу суміші. Нагрівання таких плівок до 383 К і вище приводить до збільшення як кількості нерозчинних продуктів, так і твердості полімерного покриття. За тривалості формування полімерної плівки впродовж 90 хв. вміст гель-фракції досягає близько 96 % і не залежить від температури та будови вихідного олігомеру. Дещо інші результати отримано при використанні, замість Олігомерів V і VI, БД. Відсутність в епоксидно-олігомерних сумішах Олігомерів V

і VI приводить до зниження як вмісту нерозчинних продуктів в утвореному полімерному покритті, так і його твердості. Формування плівок у сумішах, представлених в табл. 5.6, за кімнатної температури може відбуватися виключно за участю епоксидної смоли та ТЕТА. Олігомери V і VI, а також БД, за кімнатної температури взаємодіють з MDI з утворенням сполуки лінійної будови, розчинної в органічних розчинниках. Ця реакція відбувалася аналогічно рівнянню (5.2) з утворенням, у випадку олігомерів V і VI, сполук, які на кінцях молекули мають вільні пероксидні групи. При подальшому нагріванні в сумішах, які містять пероксидні групи, відбувається розклад $-O-O-$ зв'язків з утворенням вільних радикалів. Такі радикали є нестабільними, і відбувається їхня рекомбінація, яка приводить до підвищення як вмісту нерозчинних продуктів, так і твердості полімерних плівок. Про розклад пероксидних груп вказують результати ІЧ-спектроскопічних досліджень. Відомо [187], що характерними смугами поглинання $-O-O-$ зв'язку є присутність у спектрі смуг поглинання при 1385 і 1365 cm^{-1} , які відповідають дублету гем-диметильних коливань групи $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$. Така група входить в пероксидний фрагмент Олігомерів V і VI. Дане міркування підтверджено результатами, наведеними на рис. 5.5.

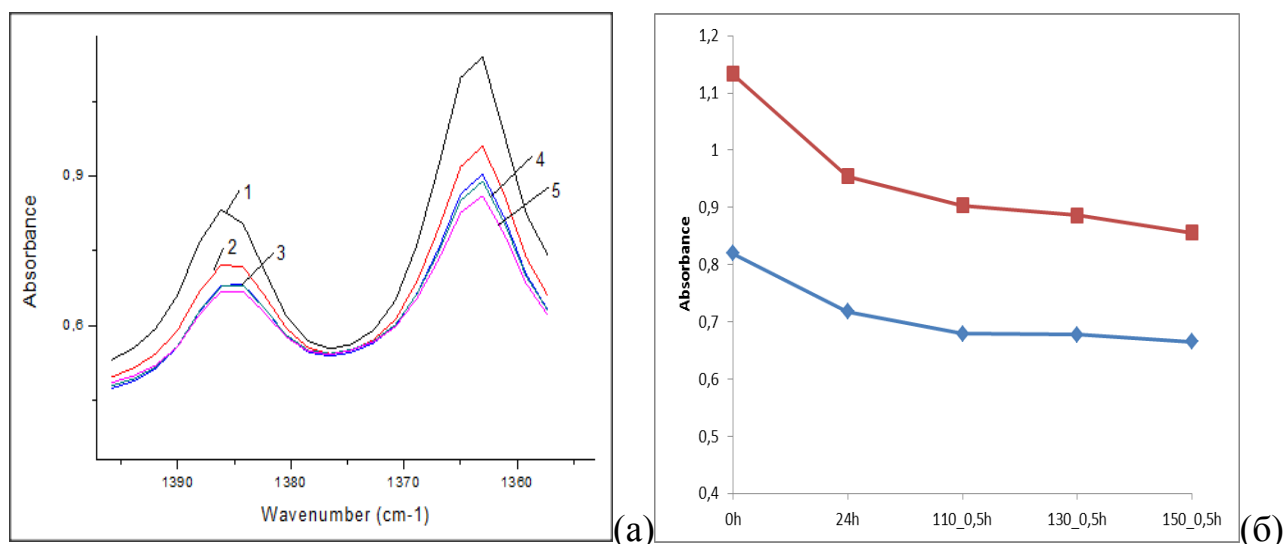


Рис. 5.5. Інтенсивність смуги поглинання (а) та зміна її інтенсивності (б) при 1385 і 1363 cm^{-1} у суміші I після приготування суміші (1), після витримання її за кімнатної температури впродовж 24 год. (2) та при нагріванні за 383 K (30 хв.) (3), 403 K (30 хв.) (4) і 423 K (30 хв.) (5)

Аналізуючи рис. 5.5, знаходимо, що смуги поглинання при 1385 і 1363 cm^{-1} повністю не зникають, це можна пояснити перекриванням їх із групою $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, яка присутня в епоксидній смолі. З цього рисунку знаходимо, що розклад пероксидних груп в Олігомері V відбувається вже при витримуванні полімерної плівки за кімнатної температури впродовж 24 год. Це викликано тим, що, у випадку формування плівки за участю смоли ЕД-20 і амінного затвердника, відбувається розігрівання суміші. Це приводить, у присутності аміну, до розкладу пероксидних груп в Олігомері V.

На участь епоксидних груп при формуванні такого виробу вказують результати, наведені на рис. 5.6.

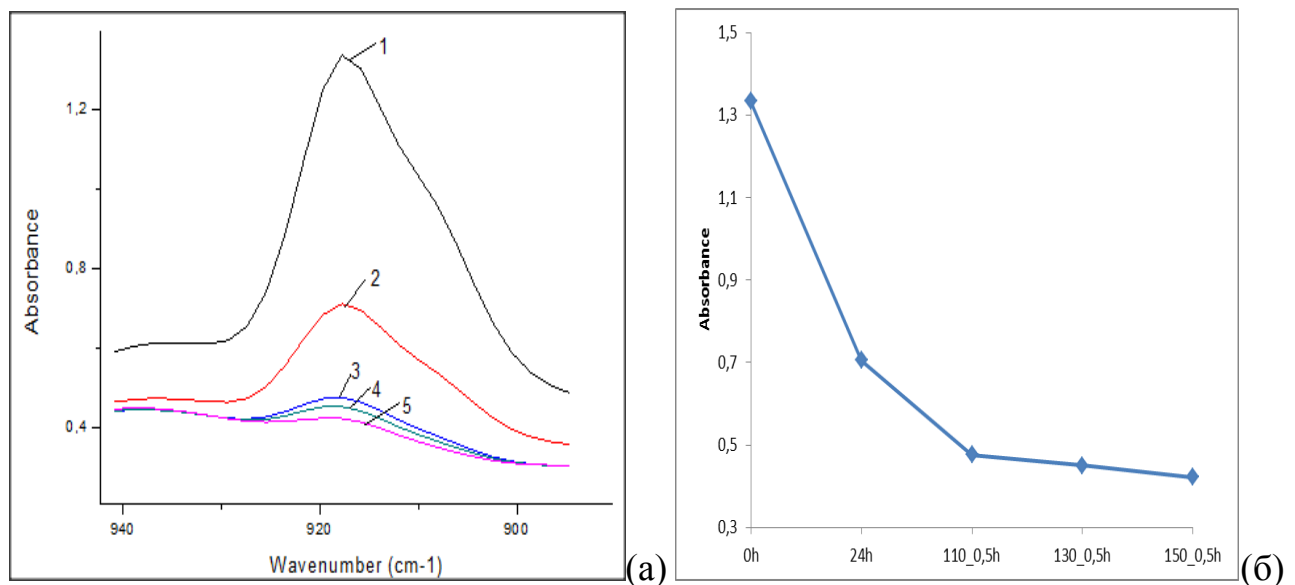


Рис. 5.6. Інтенсивність смуги поглинання (а) та зміна її інтенсивності (б) при 918 cm^{-1} у суміші I після приготування суміші (1), після витримування її за кімнатної температури впродовж 24 год. (2) та при нагріванні за 383 К (30 хв.) (3), 403 К (30 хв.) (4) і 423 К (30 хв.) (5)

Зменшення інтенсивності смуги поглинання при 918 cm^{-1} вказує на хімічну взаємодію епоксидних груп смоли ЕД-20 з амінными групами затвердника. Це приводить до утворення вторинних гідроксильних груп (рис. 5.7).

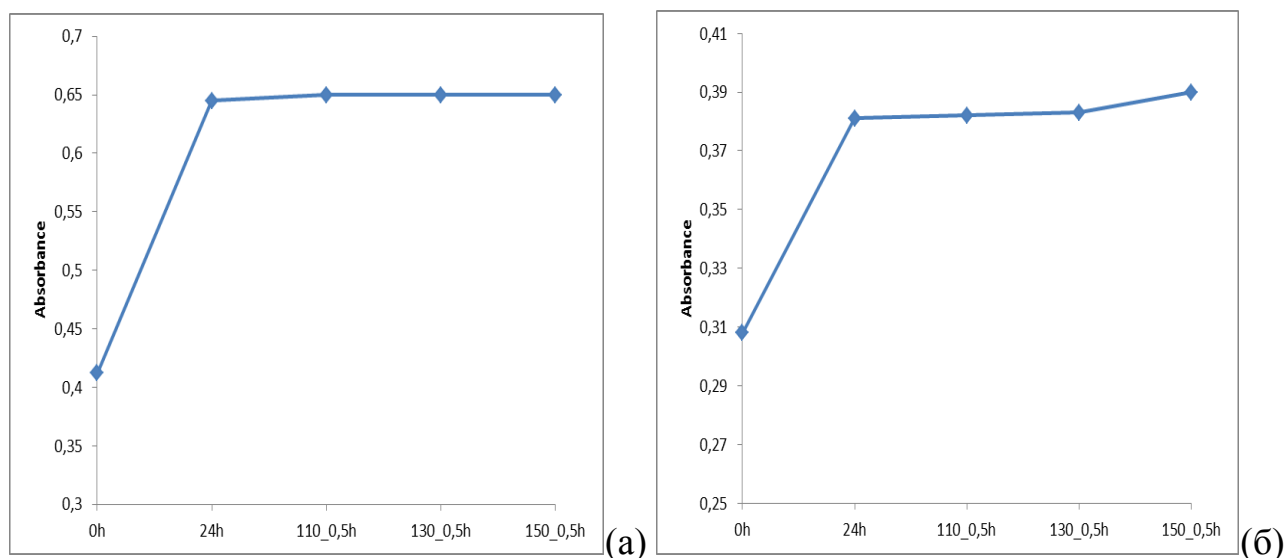


Рис. 5.7. Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп при 3400 см^{-1} Олігомеру V (а) та Олігомеру VI (б)

За підвищених температур (403 K і вище) можлива хімічна взаємодія епоксидних груп із гідроксильними групами Олігомерів V і VI, які не вступили в реакцію з MDI за кімнатної температури.

На основі проведених досліджень можна зробити припущення, що при формуванні полімерної плівки за участю епоксидної смоли, Олігомеру V (VI), MDI і TETA утворюється двофазна система типу “сітка в сітці”. Першу структуру утворює смола ЕД-20 та затвердник TETA, другу – Олігомер V або VI з MDI.

5.1.3. Формування виробів на основі епокси-олігомерних сумішей в присутності олігомеру з карбоксильною та гідроксильними групами. Олігомер VII, у порівнянні з вище описаними олігомерами, в своїй структурі, замість епоксидної або пероксидної групи, містить карбоксильну групу. Наявність в структурі Олігомеру VII карбоксильної групи дозволяє молекулам олігомеру приєднувати до епоксидної матриці, а наявність первинної і вторинних гідроксильних груп дає можливість вводити в таку суміш діізоціанати.

Склад епокси-олігомерних сумішей за участю Олігомеру VII подано в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Склад епокси-олігомерної суміші за участю Олігомеру VII

Компонент	Вміст компоненту в суміші, % мас.	
	I	II
ЕД-20	85,0	85,0
Олігомер VII	10,0	–
БД	–	10,0
MDI	5,0	5,0
ТЕТА	11,8	11,8

Примітка: кількість затвердника розраховували у співвідношенні 14 г затвердника на 20 г епоксидних груп.

Результати, отримані внаслідок структурування епокси-ізоціанатних сумішей, за методикою, описаною в розділі 2, подано в табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок у зразках від складу суміші, температури та часу структурування

Суміш	Т, К	Показник	Час структурування, хв.				
			24 год., н. у.	15	30	60	90
I	383	Г	70,7	85,7	89,4	93,6	96,5
		Т	0,48	0,71	0,79	0,85	0,90
	403	Г	70,7	88,1	90,9	94,2	96,3
		Т	0,48	0,74	0,81	0,87	0,91
	423	Г	70,7	89,2	95,7	96,5	97,8
		Т	0,48	0,75	0,88	0,91	0,92
II	423	Г	69,4	80,4	84,8	85,4	85,9
		Т	0,44	0,79	0,80	0,80	0,80

Примітки: Г – вміст гель-фракції %. Т – твердість плівок, відносні одиниці.

Аналізуючи табл. 5.9, знаходимо, що, як і у вище описаних випадках, за кімнатної температури вміст гель-фракції та твердість отриманих плівок практично не залежать від складу вихідної суміші. Підвищення температури структурування сприяє збільшенню твердості та гель-фракції. Заміна олігомеру VII на гліколь БД, як і у попередньому випадку, зменшує вищевказані показники. Поряд з тим, із табл. 5.9 знаходимо, що збільшення температури проведення процесу формування виробу практично не сприяє збільшенню твердості і вмісту нерозчинних продуктів. І тому вже при 383 К за 90 хв. досягаються ті самі результати, як і за температур 403 і 423 К.

Формування плівок відбувається, на наш погляд, аналогічно попереднім випадкам. На початку, за кімнатної температури, Олігомер VII з MDI утворює структуру лінійного типу, та при додаванні ТЕТА відбувається взаємодія епоксидних груп смоли ЕД-20 з амінними групами ТЕТА. Це приводить до зменшення інтенсивності поглинання в ІЧ-спектрі при 918 см^{-1} та збільшення інтенсивності смуги поглинання при 3400 см^{-1} , що є характерними для епоксидних та гідроксильних груп, відповідно (рис. 5.8).

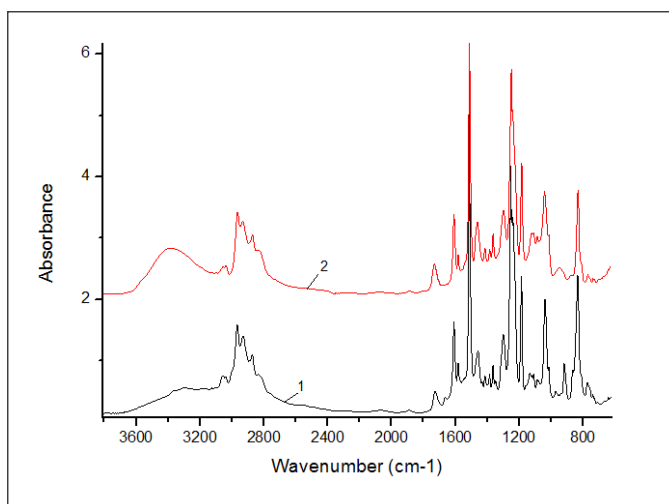


Рис. 5.8. ІЧ-спектр суміші I (табл. 5.8) після змішування всіх компонентів (спектр 1) та подальшою їх витримкою впродовж 24 год. за нормальних умов та поступовим нагріванням при 383 К (30 хв.), 403 К (30 хв.) і 423 К (30 хв.) (спектр 2)

5.1.4. Формування виробів на основі епокси-олігомерних сумішей в присутності олігомеру з акриловим фрагментом та гідроксильними групами. Гідроксил-акрилові олігомери (Олігомери VIII і IX), у порівнянні з вище описаними, містять у своїй структурі ненасичений акрилатний фрагмент і первинну та вторинні гідроксильні групи. Вивчення формування полімерних

плівок за їх участю вивчали за методикою, описаною в розділі 2; склад наведений в табл. 5.10, а отримані результати – в табл. 5.11.

Таблиця 5.10

Склад епокси-олігомерної суміші за участю Олігомеру VIII

Компонент	Вміст компоненту, % мас.		
	I	II	III
ЕД-20	92,5	85,0	70,0
MDI	2,5	5,0	10,0
Олігомер VIII	5,0	10,0	20,0
ТЕТА	13,0	12,0	11,0

Примітка: кількість затвердника розраховували у співвідношенні 14 г затвердника на 20 г епоксидних груп.

Таблиця 5.11

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок у зразках від складу суміші, температури та часу структуривання

Суміш	Т, К	Показник	Час структуривання, хв.					
			24 год., н. у.	15	30	45	60	75
I	363	Г	0,58	0,86	0,91	0,92	0,92	0,99
		Г	77,9	92,8	94,3	93,0	93,1	94,4
	383	Г	0,58	0,93	0,97	0,99	1,00	1,00
		Г	77,9	93,3	93,4	94,8	95,5	96,5
II	323	Г	0,59	0,70	0,80	0,84	0,84	0,87
		Г	75,5	75,8	77,0	83,7	84,5	90,4
	343	Г	0,59	0,83	0,92	0,92	0,91	0,99
		Г	75,5	84,3	89,9	92,2	92,8	92,9
	363	Г	0,59	0,99	1,00	0,91	0,93	1,00
		Г	75,5	90,6	94,5	94,7	95,7	95,2
	383	Г	0,59	0,78	0,87	0,82	0,84	0,86
		Г	75,5	93,4	95,6	97,1	97,1	100,0
	403	Г	0,59	0,51	0,73	0,75	0,78	0,83
		Г	75,5	78,4	80,7	86,9	90,6	97,2
	423	Г	0,59	0,73	0,75	0,80	0,83	0,91
		Г	75,5	76,9	80,2	89,3	93,8	97,8
III	363	Г	–	–	–	–	–	–
		Г	70,7	78,7	87,4	88,3	89,9	91,3

Примітки: Г – вміст гель-фракції %. Т – твердість плівок, відносні одиниці.

Аналізуючи результати, наведені в табл. 5.11, знаходимо, що збільшення кількості Олігомеру VIII від 5 до 10 % мас. у сумішах I-III практично не впливає на твердість плівок, формування яких відбувається за кімнатної температури. Водночас, із підвищенням вмісту в суміші Олігомеру IX зменшується кількість утворених зшитих продуктів. Це, на нашу думку, можна пояснити тим, що акрилатна група, яка міститься в Олігомері VIII, за кімнатної температури не приймає участь в утворенні тривимірної структури. В той час, як гідроксильна група Олігомеру VIII реагує з ізоціанатною групою MDI, що приводить до утворення молекули лінійної будови. Подальше збільшення вмісту Олігомеру VIII в епоксидно-олігомерній суміші до 20 % мас. (суміш III) призводить до утворення плівок неоднорідної пористої будови, що затрудняє визначення в них твердості. Збільшення кількості Олігомеру VIII у такій суміші призводить, також, і до зменшення гель-фракції. Враховуючи отримані вище результати, можна вважати, що найкращі характеристики мають суміші I і II. Збільшення температури нагрівання суміші I до 383 К сприяє незначному збільшенню гель-фракції. На наш погляд, таке зростання досягається внаслідок взаємодії вторинних гідроксильних груп смол з непрореагованими епоксидними групами.

У суміші II, яка містить більшу кількість Олігомеру VIII, можлива взаємодія гідроксильних груп цього олігомеру та епоксидних груп смоли ЕД-20. Це приводить до збільшення вмісту гель-фракції в отриманих плівках. Про можливість взаємодії гідроксильних груп Олігомеру VIII із функційними групами смоли свідчить той факт, що з пониженням температури до 323 К, як вміст гель-фракції, так і твердість плівок, зменшилися. Водночас, аналіз результатів, отриманих при структуруванні суміші II за температур 403 і 423 К, вказує на зменшення гель-фракції і твердості кінцевих покриттів. Це, на нашу думку, можна пояснити тим, що за підвищеної температури можливий розклад утворених за участю MDI сечовинних груп.

ІЧ-спектроскопічні дослідження підтвердили участь епоксидних груп у формуванні продуктів тривимірної структури у вищенаведених сумішах (рис.

5.9а). При цьому, як і слід було очікувати, має місце збільшення інтенсивності смуг поглинання при 3400 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням гідроксильної групи (рис. 5.9б).

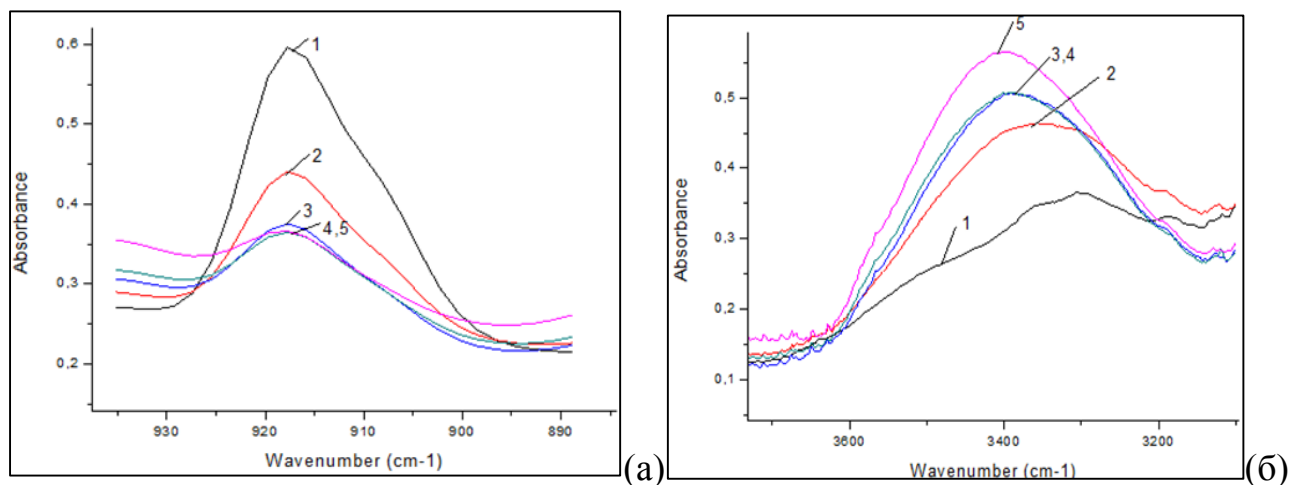


Рис. 5.9. Інтенсивність смуги поглинання при 918 см^{-1} (а) та при 3400 см^{-1} (б) у суміші II після приготування суміші (1), після витримання її за кімнатної температури впродовж 24 год. (2) та при нагріванні за 383 К (30 хв.) (3), 403 К (30 хв.) (4) і 423 К (30 хв.) (5)

Про участь акрилатних груп Олігомеру VIII вказують результати, наведені на рис. 5.10.

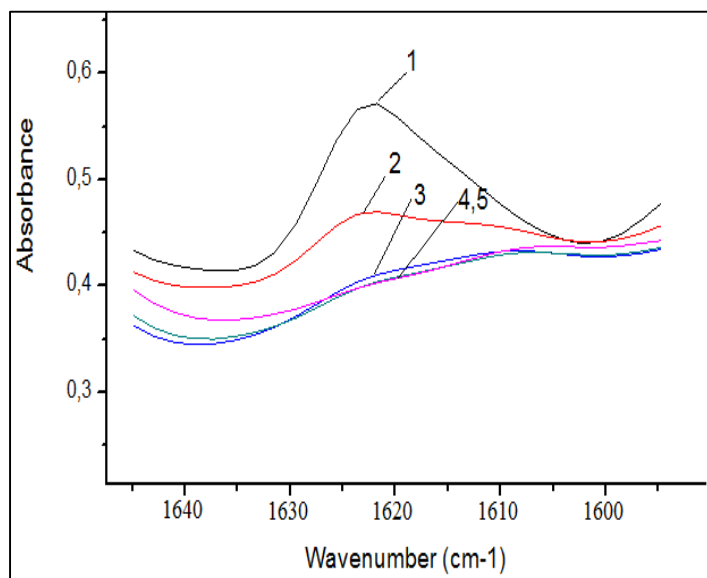


Рис. 5.10. Інтенсивність смуги поглинання при 1625 см^{-1} у суміші II після приготування суміші (1), після витримання її за кімнатної температури впродовж 24 год. (2) та при нагріванні за 383 К (30 хв.) (3), 403 К (30 хв.) (4) і 423 К (30 хв.) (5) (спектр 2)

З рис. 5.10 знаходимо, що при витриманні суміші за кімнатної температури впродовж 24 год. спостерігали зменшення смуги поглинання при 1625 см^{-1} . Це підтверджує той факт, що, як було вказано раніше, за реакцією епоксидної смоли з амінними групами затвердника суміш нагрівається, і має

місце гомополімеризація Олігомеру VIII за подвійними зв'язками. Підвищення температури до 383 К інтенсифікує такий процес (рис. 5.10), при чому подальше нагрівання до 403 і 423 К приводить до незначної зміни в інтенсивності смуги поглинання при 1625 см⁻¹. Це вказує на те, що подвійний зв'язок в Олігомері VIII практично вичерпується вже за 383 К, а при подальшому нагріванні гомополімеризація Олігомеру VIII є незначною, або повністю відсутня. Структура полімерних покриттів, утворених за участю Олігомеру VIII, являє собою “сітку в сітці”.

5.1.5. Фізико-механічні властивості та хімічна стійкість плівок на основі епокси-олігомерних сумішей. Наведені вище дослідження із формування структури полімерних плівок на основі епокси-олігомерних сумішей за участю синтезованих олігомерів показали, що такі системи структуруються з утворенням плівок, які характеризуються достатньо високим вмістом нерозчинних продуктів та високою твердістю плівок. Оскільки епокси-олігомерні суміші найчастіше знаходять застосування для створення захисних покриттів, надалі важливо було встановити деякі фізико-механічні характеристики та хімічну стійкість до дії агресивних середовищ таких полімерних плівок. Для досліджень вибрано суміші, склад яких наведено в табл. 5.12. Приготування та формування плівок проводили за методикою, описаною в розділі 2.

Таблиця 5.12

Склад епокси-олігомерних сумішей

№ суміші	Вміст компоненту у суміші, % мас.							
	ЕД-20	Олігомер III	Олігомер VI	Олігомер IX	РТНФ	MDI	ТГМ-3	ТЕТА
I	85,0	10,0	-	-	-	5,0	-	12,0
II	85,0	-	10,0	-	-	5,0	-	12,0
III	85,0	-	-	10,0	-	5,0	-	12,0
IV	85,0	-	-	-	10,0	5,0	-	12,0
V	91,0	-	-	-	-	-	9,0	14,0

Формування плівок проводили за кімнатної температури внаслідок додавання до олігомеру MDI впродовж 10-15 хв. при інтенсивному перемішуванні. В утворену суміш вносили епоксидну смолу ЕД-20 та ТЕТА. Надалі, наливом наносили на стандартні металеві та скляні пластинки. Витримували за кімнатної температури впродовж доби і нагрівали за температури 383 К впродовж 90 хв.

Утворені полімерні плівки аналізували на вміст гель-фракції, твердість, міцність та хімічну стійкість до агресивних середовищ. Отримані при цьому результати наведені в табл. 5.13.

Таблиця 5.13

Характеристика полімерних плівок

№ суміші за табл. 5.12	Вміст гель-фракції %	Твердість за М-3, відн. од.	Міцність		Адгезія, мм	Хімічна стійкість, доби				
			При ударі, У-1А, Н*М	На згин за Шг, мм		H ₂ O дист.	NaOH 5%	NaCl 5%	H ₂ SO ₄ , 3%	CH ₃ COOH, 3%
I	96,5	0,87	50	1	1	>10*	>10	>10	>10	>10
II	96,1	0,86	50	1	1	>10	>10	>10	>10	>10
III	97,4	0,89	50	1	1	>10	>10	>10	>10	>10
IV	88,2	0,79	50	1	1	>10*	9	>10*	>10	>10
V	96,3	0,80	40	10	3	>10	6	7	5	5

Примітки: Товщина плівок складала 0,6-0,8 мм., *- плівка частково посиніла.

З табл. 5.13 знаходимо, що введення в епокси-олігомерну суміш синтезованих олігомерів дає можливість формувати полімерну плівку за участю епоксидної смоли ЕД-20 та ізоціанату MDI. Утворені плівки характеризуються достатньо високими показниками, які необхідні для захисних покриттів. Окрім того, у порівнянні із сумішшю IV, в складі якої, замість функційного олігомеру, використовують РТНФ, покриття проявляють покращену хімічну стійкість до агресивних середовищ. Це вказує на те, що 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. Запропоновані епоксидно-уретанові суміші можуть знайти застосування як полімерні захисні покриття для металевих та скляних поверхонь.

5.2. Модифікування бітумів

Одним із ефективних способів підвищення якості дорожніх бітумів є регулювання їх властивостей шляхом застосування різних модифікуючих додатків (термопластів, еластомерів, термоеластопластів, гумової крихти) та добавки поверхнево-активних речовин [212]. Головними показниками якості товарних нафтових бітумів є пенетрація, температура розм'якшення, дуктильність, температура крижкості, індекс пенетрації [171]. Для дорожніх бітумів, окрім цього, велику роль відіграє в'язкість, теплові та адгезійні властивості [213]. Модифікування бітумів проводиться для забезпечення належного рівня якості останніх – поліпшення робочих характеристик при високих і низьких температурах, пружно-пластичних характеристик, когезії та адгезії з наповнювачами, підвищення опору до старіння тощо [214, 215].

Нижче розглянуто можливість застосування, як активного додатку до бітум-полімерних сумішей, гідроксилвмісних олігомерів. Бітум-полімерні суміші (БПС) готували і досліджували за методикою, описаною у розділі 2. Для приготування БПС використовували бітум марки БНД 60/90 та БНД 70/100. Для порівняння вивчали БПС, у яких, як полімерний компонент, використовували діанову епоксидну смолу ЕД-20 або ЕД-24. У процесі досліджень вивчено вплив кількості олігомерів, температури приготування суміші та тривалості процесу на основні експлуатаційні властивості БПС. Умови приготування та характеристика БПС на основі БНД 60/90 з використанням як додатку Олігомеру II наведено в табл. 5.14.

З табл. 5.14 знаходимо, що введення у бітум-полімерну суміш Олігомеру-ІІ приводить до зменшення дуктильності та пенетрації таких сумішей, але при цьому значно збільшується адгезія даних композицій. Причому, збільшення кількості Олігомеру-ІІ у бітум-полімерній суміші, незважаючи на подальше зростання такого показника, як адгезія, приводить до подальшого зменшення як дуктильності, так і, незначно, пенетрації, при постійному значенні такого показника, як температура розм'якшення.

Таблиця 5.14

Умови приготування та характеристика бітум-полімерної суміші на основі Олігомеру ІІ

№	Кількість Олігомеру ІІ на 100 г бітуму	Температура процесу, К	Тривалість процесу, год.	Характеристика бітум-полімерних сумішей			
				Температура розм'якшення, К	Дуктильність за 298 К, см	Пенетрація, за 298 К, 0,1 мм	Адгезія %
1.	0	463	1,0	321	83	62	40,5
2.	1	463	1,0	323	76	53	54,7
3.	3	463	1,0	323	72	53	79,5
4.	5	463	1,0	322	57	52	89,6
5.	7	463	1,0	322	50	52	99,9
6.	3	443	1,0	322	87	56	79,5
7.	3	483	1,0	322	58	54	56,0
8.	3	443	0,5	322	68	55	43,3
9.	3	443	2,0	323	81	56	54,6

Підвищення температури від 463 до 483 К приводить до зменшення адгезії, при цьому дещо зменшується пенетрація та, в значній мірі, дуктильність. Зменшення температури до 443 К незначно зменшує пенетрацію, практично не змінюючи дуктильність та температуру розм'якшення.

Із зменшенням тривалості приготування такої суміші до 0,5 год. значно зменшуються адгезія та дуктильність, при збереженні таких показників, як

температура розм'якшення і пенетрація. Підвищення тривалості процесу приготування бітум-полімерних сумішей за участю Олігомеру-II до 2 годин показує майже ідентичний результат при тривалості процесу 0,5 год., окрім дуктильності – вона практично не зменшується.

Аналізуючи отримані результати, приходимо до висновку, що найбільш оптимальними умовами одержання бітум-полімерних сумішей за участі Олігомеру-II є наступні:

- температура – 443 К;
- кількість Олігомеру-II – 3 % мас.;
- тривалість процесу – 1 година.

Отримані за наведених вище умов бітум-полімерні суміші, у порівнянні із бітумом, що не містить Олігомеру-II, характеризуються практично однаковою температурою розм'якшення та мають дещо вищу дуктильність і значно вищу адгезію до скляної пластини.

Вплив кількості Олігомеру-IV, температури і тривалості процесу на експлуатаційні характеристики бітум-полімерних сумішей ілюструє табл. 5.15.

Таблиця 5.15

Умови приготування та характеристика бітум-полімерної суміші на основі БНД 60/90 та Олігомеру-IV

№	Кількість Олігомеру II на 100 г бітуму	Т-ра процесу, К	Тривалість процесу, год.	Характеристика бітум-полімерних сумішей			
				Т-ра розм'якшення, К	Дуктильність, за 298 К, см	Пенетрація, за 298 К, 0,1 мм	Адгезія, %
1.	0	463	1,0	319	83	62	40,5
2.	1	463	1,0	322	79	57	62,0
3.	3	463	1,0	321	56	58	64,9
4.	5	463	1,0	321	45	59	63,5
5.	7	463	1,0	321	31	60	59,3
6.	1	443	1,0	322	62	57	55,6
7.	1	483	1,0	321	91	57	74,8
8.	1	483	0,5	322	76	58	62,5
9.	1	483	2,0	321	98	57	69,4
10.	0 (ЕД-20)	483	1,0	322	41	35	75,9

З табл. 5.15 знаходимо, що збільшення кількості Олігомеру-IV у бітум-полімерній суміші призводить до незначного зменшення пенетрації та суттєвого зменшення дуктильності, при незмінній величині температури розм'якшення. Що стосується показника зчеплення зі склом, то найкращі результати отримано за кількості Олігомеру-IV 1-5 % мас. Подальше збільшення в такій суміші модифікатора (до 7 % мас.) призводить до зменшення показника зчеплення зі склом. Порівнюючи дані, отриманні за різної кількості Олігомеру-IV, знаходимо, що у випадку 1 % мас. модифікатора бітум-полімерні суміші характеризуються найкращими показниками.

Окрім цього, з табл. 5.15, знаходимо, що пониження температури отримання бітум-полімерної суміші до 443 К зменшує адгезію суміші до скла та дуктильність. Інші показники залишаються без змін. При збільшенні температури до 483 К зростають як показник зчеплення зі склом, так і дуктильність. Тому, виходячи із експлуатаційних характеристик, зокрема, адгезії такої суміші, вибираємо оптимальну температуру одержання бітум-полімерної суміші за участю Олігомеру-IV, яка становить 483К.

Зменшення тривалості процесу до 0,5 год. призводить до зменшення показника зчеплення зі склом та дуктильності, при цьому пенетрація і температура розм'якшення не змінюються. З іншого боку, при збільшенні тривалості формування сумішей до 2,0 год. незначно зростає адгезія, а інші показники практично не змінюються.

Аналізуючи отримані результати, приходимо до висновку, що найбільш оптимальними умовами одержання бітум-полімерних сумішей за участі Олігомеру-IV є наступні:

- температура – 483 К;
- кількість Олігомеру-IV – 1 % мас.;
- тривалість процесу – 1 година.

Отримані при цьому бітум-полімерні суміші, у порівняння із бітумом, що не містить Олігомеру-IV, характеризуються практично однаковими

температурами розм'якшення та мають дещо вищу дуктильність і значно вищий показник зчеплення зі склом.

Для порівняння вивчено бітум-полімерні суміші, які містять вихідну смолу ЕД-20 (табл. 5.15, зразок № 10). Отримана за температури 483 К, тривалості 1 год. та кількості смоли ЕД-20 3 % мас. на 100 г бітуму бітум-полімерна суміш володіє кращою, у порівняння з чистим бітумом, адгезією до скла, але має практично у двічі нижчі дуктильність та penetрацію.

З метою встановлення причин підвищення або пониження деяких експлуатаційних характеристик бітум-полімерних сумішей, що містять Олігомер-IV, вивчено їхній структурно-груповий склад.

Дослідження проводили за методикою, описаною в розділі 2, а отримані результати подано в табл. 5.16.

Таблиця 5.16

Структурно-груповий склад (%) бітум-полімерних сумішей, що містять
Олігомер-IV

Номер зразку за табл. 5.15	Вміст карбенів і карбоїдів, механічних домішок	Вміст асфальтенів	Вміст смол	Вміст олив
1.	0,12	23,82	25,85	50,21
10.	0,38	23,56	25,98	50,08
11.	0,55	25,61	24,23	49,61

З табл. 5.16 знаходимо, що введення у бітум Олігомеру-IV приводить до збільшення у сумішах вмісту смол, карбенів і карбоїдів з одночасним зменшенням вмісту олив та асфальтенів. У випадку використання, як полімерного компоненту, вихідної немодифікованої смоли ЕД-20, вміст карбенів і карбоїдів та асфальтенів зростає, а решта показників зменшуються. До того ж, як свідчать дані табл. 5.15, використання немодифікованої смоли ЕД-20 приводить, в значній мірі, до погіршення експлуатаційних властивостей таких сумішей. Окрім цього, можна зробити висновок, що присутність у

модифікованій смолі ЕД-20 фрагментів з гідроксильними групами сприяє переходу олів у смоли, та асфальтенів – в карбени і карбоїди (табл. 5.16), а також підвищенню адгезії бітум-полімерної суміші до поверхні скла.

Надалі, як основу БПС, вивчали бітум 70/100 (виробник Lotos, Польща). Як олігомерні додатки використано Олігомер I, III, VI-IX. Для порівняння вивчали БПС з додаванням, як полімерний компонент, епоксидної смоли ЕД-24.

Таблиця 5.17

Характеристика БПС на основі бітуму 70/100

Олігомерний додаток	Пенетрація, за 298 К, 0,1 мм	Т-ра розм'якшення, К	Індекс пенетрації	Дуктильність, за 298 К, см	Адгезія (%)
Без додатку	85	317,0	-1,58	>100	38,3
ЕД-24	55	319,8	-1,82	95	76,1
Олігомер-I	53	320,4	-1,74	98	93,9
Олігомер-III	71	319,0	-1,44	>100	72,2
Олігомер-V	53	321,0	-1,58	>95	88,4
Олігомер-VI	68	319,0	-1,55	>100	70,5
Олігомер-VII	57	320,0	-1,68	>100	79,3
Олігомер-VIII	51	321,4	-1,56	97	94,3
Олігомер-IX	65	319,0	-1,66	>100	73,6

Примітка. Кількість олігомерного компоненту – 3% мас.

З табл. 5.17, аналогічно попереднім дослідженням, знаходимо, що внаслідок введення в БПС олігомерного додатку незначно зростає температура розм'якшення, підвищуються твердість та адгезія таких сумішей.

Аналізуючи ІЧ-спектри (рис. 5.18) вихідного бітуму та БПС на його основі, знаходимо, що вони є не ідентичними. В ІЧ-спектрі БПС на основі олігомерів, у склад яких входять фрагменти РТНФ, знайдено смуги поглинання при 1095 см^{-1} , що відповідають коливанням екерних зв'язків. В олігомерах, які містять фрагмент низькомолекулярного діолу, такі смуги відсутні. Це

пояснюється низьким вмістом екерних зв'язків (Олігомери I, V, VII, VIII) у порівнянні з вище наведеними (Олігомерами III, VI, IX).

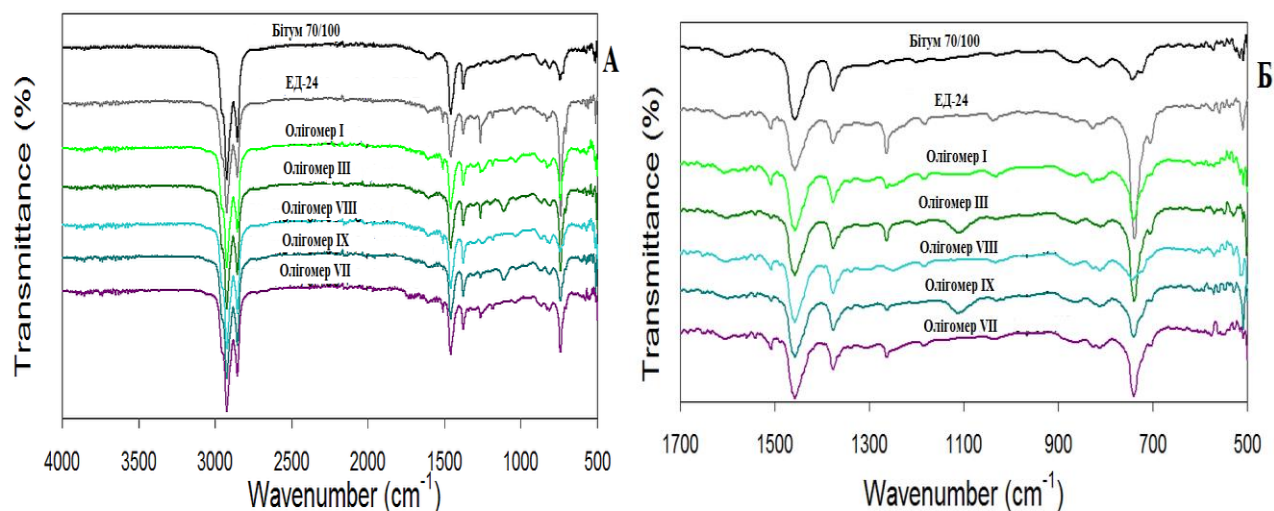


Рис. 5.11. ІЧ-спектри чистого бітуму та БПС на його основі: весь спектр (А), область 1700 – 500 cm^{-1} (Б).

З іншого боку, як у вихідному бітумі, так і в БПС, відсутні смуги поглинання при 3600-3400 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням гідроксильних груп. Це може вказувати на хімічну взаємодію гідроксильних груп олігомеру з функціональними групами бітуму із утворенням інших. У БПС, які містять Олігомер VIII і IX, за умов формування цих сумішей можлива полімеризація акрилатних груп. Це приводить до збільшення молекулярної маси олігомерного компоненту і, як наслідок, до підвищення твердості (табл. 5.17). У БПС, що містить як полімерний компонент Олігомер VII, можлива реакція між первинними гідроксильними групами та вільними карбоксильними групами цього олігомеру. У випадку сумішей, які, як олігомерних компонент, містять Олігомери I і III, а також ED-24, можлива взаємодія первинних та вторинних гідроксильних груп з епоксидними групами.

Із літератури відомо [216], що бітуми характеризуються двома температурами силювання. Тому, надалі, за допомогою диференційно-скануючої калориметрії (ДСК), вивчали, як впливає на температуру силювання і питому теплоємність присутність в БПС синтезованих олігомерних додатків. ДСК криві наведено на рис. 5.12.

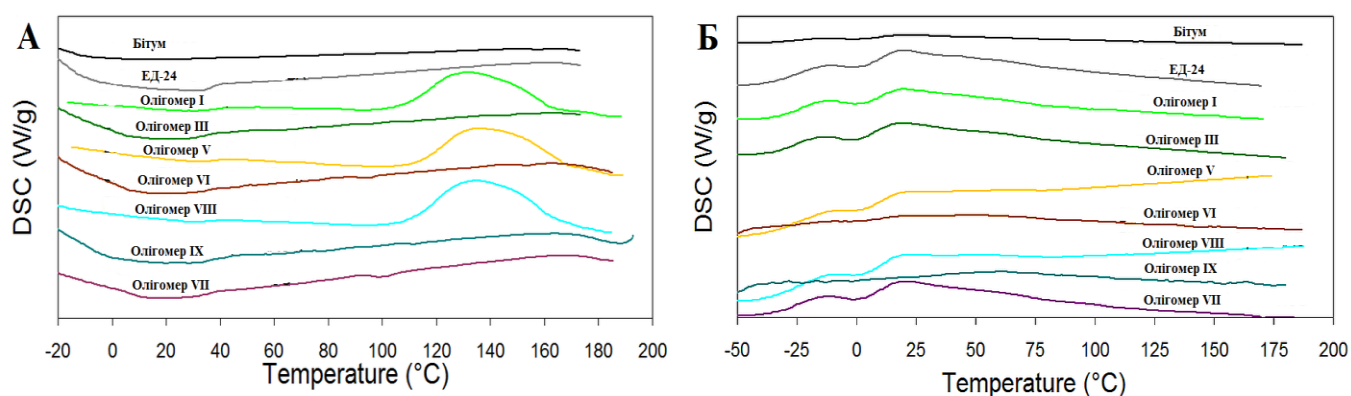


Рис. 5.12. ДСК криві чистого бітуму та БПС на його основі: в процесі нагрівання (А) і охолодження (Б).

Отримані при цьому результати наведено в табл. 5.18.

Таблиця 5.18

Теплофізичні властивості БПС

Олігомерний додаток	T_{g1} (К)	ΔC_{p1} (Дж/(г·К))	T_{g2} (К)	ΔC_{p2} (Дж/(г·К))	T_c (К)	ΔH_c (Дж/г)
Без додатку	247,9	0,029	283,1	0,039	-	-
ЕД-24	247,8	0,124	281,3	0,144	-	-
Олігомер I	246,7	0,142	284,1	0,140	404,5	18,05
Олігомер III	246,7	0,151	281,2	0,145	-	-
Олігомер V	251,8	0,179	283,8	0,141	408,8	19,52
Олігомер VI	-*	-*	-*	-*	-	-
Олігомер VII	246,3	0,123	283,3	0,093	-	-
Олігомер VIII	247,6	0,150	270,7	0,051	407,8	22,06
Олігомер IX	-*	-*	-*	-*	-	-

Примітка: * дуже широкі піки, не вдається визначити.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 5.18, знаходимо, що введення в структуру нафтового бітуму синтезованих олігомерів незначно зменшує температуру силювання та збільшує питому теплоємність БПС. Окрім цього, встановлено, що для БПС, де як додатки використовують олігомери, які містять у своїй структурі фрагмент низькомолекулярного діолу, при температурі 404-409 К відбувається зшивання останніх.

Надалі, проводили дослідження з визначення впливу олігомерних додатків на термічну стабільність БПС. Результати досліджень наведено на рис. 5.13-5.14 і у табл. 5.19.

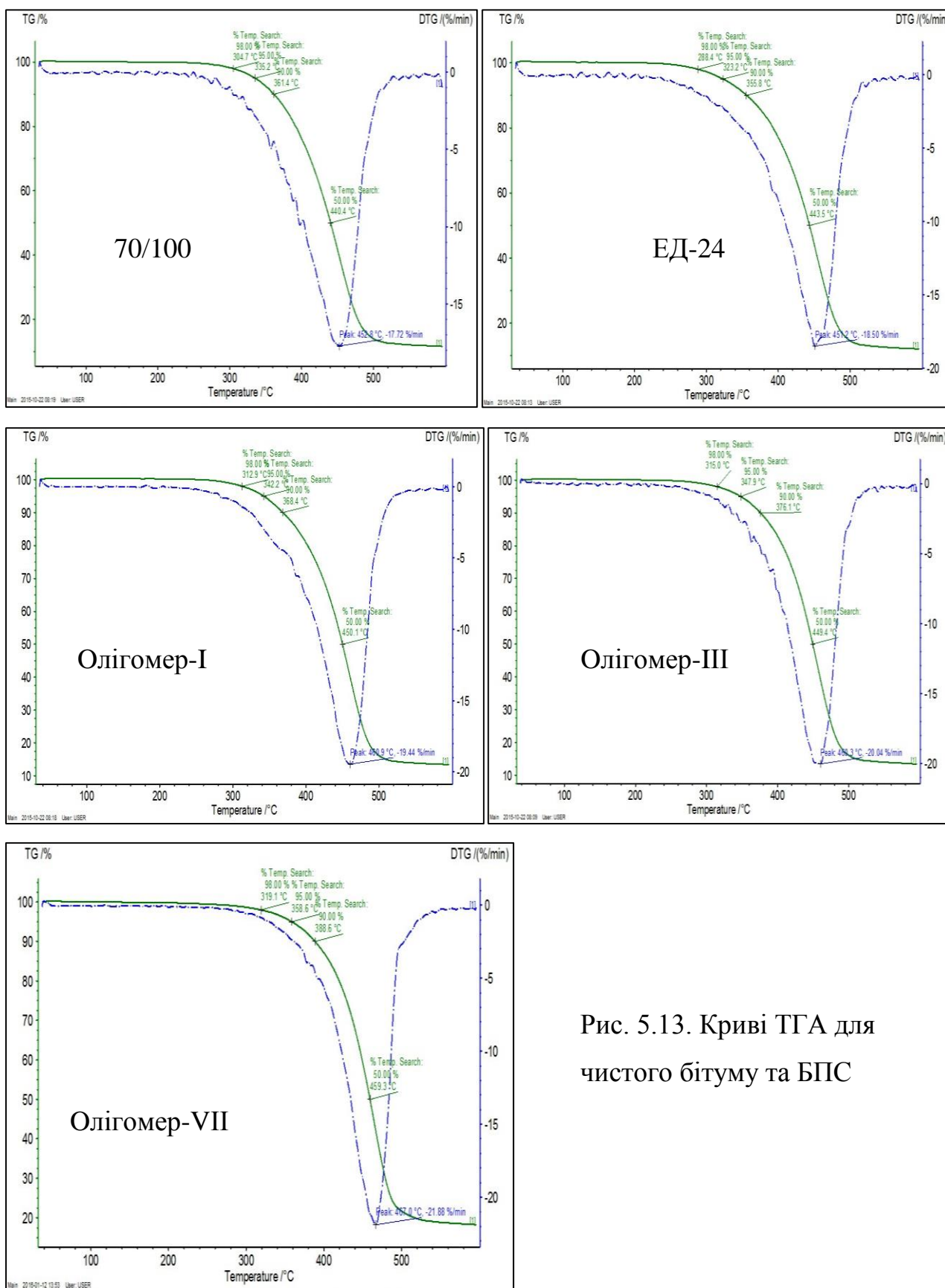


Рис. 5.13. Криві ТГА для чистого бітуму та БПС

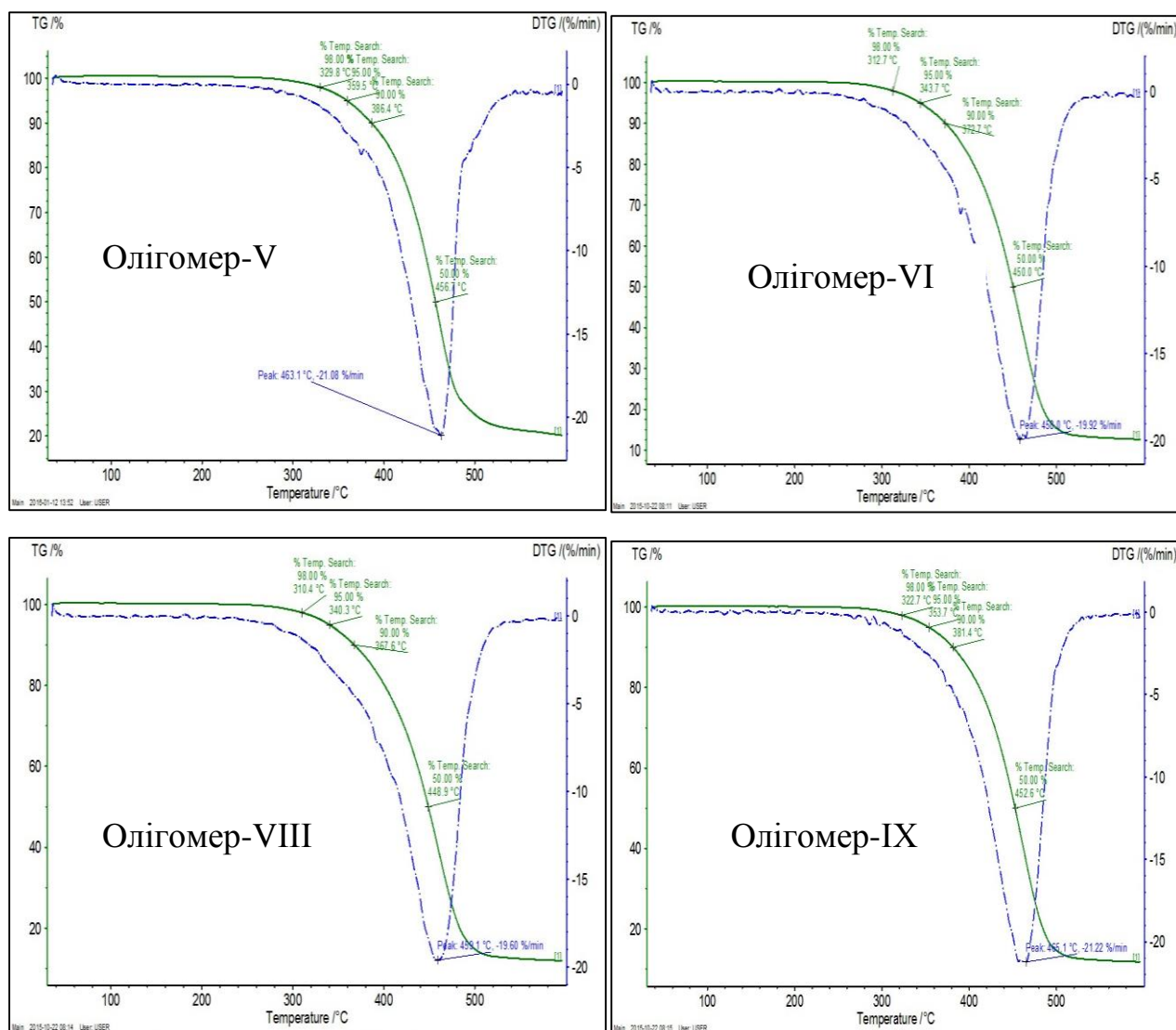


Рис. 5.14. Криві ТГА для чистого бітуму та БПС

Таблиця 5.19

Термічна стабільність БПС

Олігомерний додаток	T _{-2%} (К)	T _{-5%} (К)	T _{-10%} (К)	T _{-50%} (К)	Залишок при 823 К, %	T _{max} (К)
Без додатку	577,7	608,2	634,4	713,4	12,0	725,8
ЕД-24	561,4	596,2	628,8	716,5	12,5	724,2
Олігомер I	585,9	615,2	641,4	723,1	13,9	733,9
Олігомер III	588,0	620,9	649,1	722,4	13,9	742,3
Олігомер V	600,4	624,1	649,1	726,1	20,5	732,3

Закінчення табл. 5.19

Олігомерний додаток	T _{-2%} (К)	T _{-5%} (К)	T _{-10%} (К)	T _{-50%} (К)	Залишок при 823 К, %	T _{max} (К)
Олігомер VI	585,7	616,7	645,7	723,0	13,0	731,0
Олігомер VII	592,5	624,9	654,5	728,6	15,8	737,4
Олігомер VIII	583,4	613,3	640,6	721,9	12,4	732,1
Олігомер IX	595,7	626,7	654,4	725,6	12,2	738,1

З отриманих результатів знаходимо, що введення в склад вище поданих БПС синтезованих олігомерів, за винятком вихідної смоли ЕД-24, збільшує термічну стабільність нафтового бітуму 70/100. Отримані результати підтверджують можливість хімічної взаємодії між молекулами вихідного бітуму і олігомерними додатками.

5.3. Модифікування вулканізаторів на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку

Як свідчать дані літератури [217-220], для покращення властивостей вулканізаторів на основі еластомерів використовують олігомери різної будови та природи, які містять у своїй структурі функційні групи, чи фрагменти, що здатні взаємодіяти з компонентами гумової суміші і, тим самим, покращувати деякі експлуатаційні властивості гумових виробів на їхній основі. Використання як промислових епоксидних смол, так і їх функційних похідних, як модифікаторів каучукових сумішей, веде до підвищення міцності матеріалу, зростання механічної стійкості виробів, підвищення ударної міцності матеріалу, покращення адгезійних властивостей та інших механічних експлуатаційних властивостей [221-223].

Виходячи з цього, нами здійснено спробу використання деяких із синтезованих олігомерів як модифікаторів каучукових сумішей для покращення експлуатаційних характеристик гумових виробів на їх основі. З цією метою

вибрано стандартну гумову суміш з використанням бутадієн-акрилонітрилового каучуку, для порівняння, та суміші, які додатково містили функційні олігомери різної природи та будови, а саме, Олігомер V та VIII. Суміші готували за методикою, описаною у розділі 2. Склад вулканізаторів подано в табл. 5.20

Таблиця 5.20

Склад модифікованих сумішей

Компонент	Вміст компоненту, мас. ч.									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Каучук бутадієн-акрилонітриловий	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Стеаринова кислота (C ₁₈ H ₃₆ O ₂) марки "ч"	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Оксид цинку (ZnO)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Акселератор (N-трет-бутил-2-бензтіазол-сульфонамід)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Акселератор (2-S-4-метилотіурам)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Гумова крихта	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Сірка (S)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Олігомер VIII	-	5,0	10,0	15,0	-	-	-	2,5	5,0	7,5
Олігомер V	-	-	-	-	5,0	10,0	15,0	2,5	5,0	7,5

Вулканізацію проводили за методикою, описано в розділі 2. Оптимальні умови вулканізації отриманих каучукових сумішей визначали на реометрі 100S Monsanto, а отримані результати представлено на рис. 5.15.

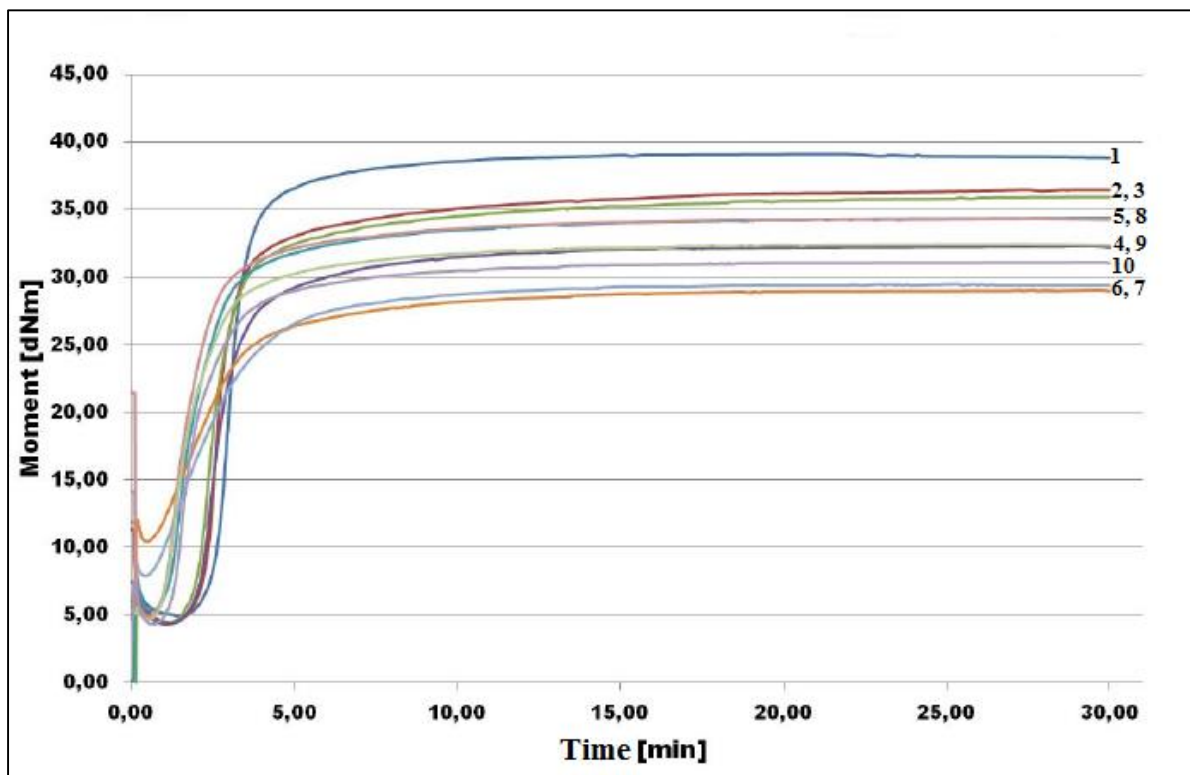


Рис. 5.15. Вулканометричні криві

Як видно із рис. 5.15, найбільшим моментом пластичності характеризується проба без модифікатора. Варто зауважити, що зразки, які містять Олігомер VIII в кількості 2,5-5,0 % мас., характеризуються вищим моментом пластичності від зразків, що мають ту саму кількість Олігомеру V. Це вказує на те, що подвійний зв'язок, який знаходиться в Олігомері VIII, взаємодіє з подвійними зв'язками бутадиєн-акрилонітрилового каучуку. У результаті зменшуються віддалі між зшитими ланцюгами каучуку, і, як наслідок, збільшується твердість матеріалу. Зменшення рухливості ланцюга впливає на те, що матеріал з додатком Олігомеру VIII втрачає пластичність. У випадку вулканізату, що містить Олігомер V, у кількості 5 % мас., знаходимо, що максимальний момент пластичності є найнижчим. Ці вказує на зменшення твердості, але й збільшення еластичності.

Оптимальний час вулканізації зразків зображено на рис. 5.16.

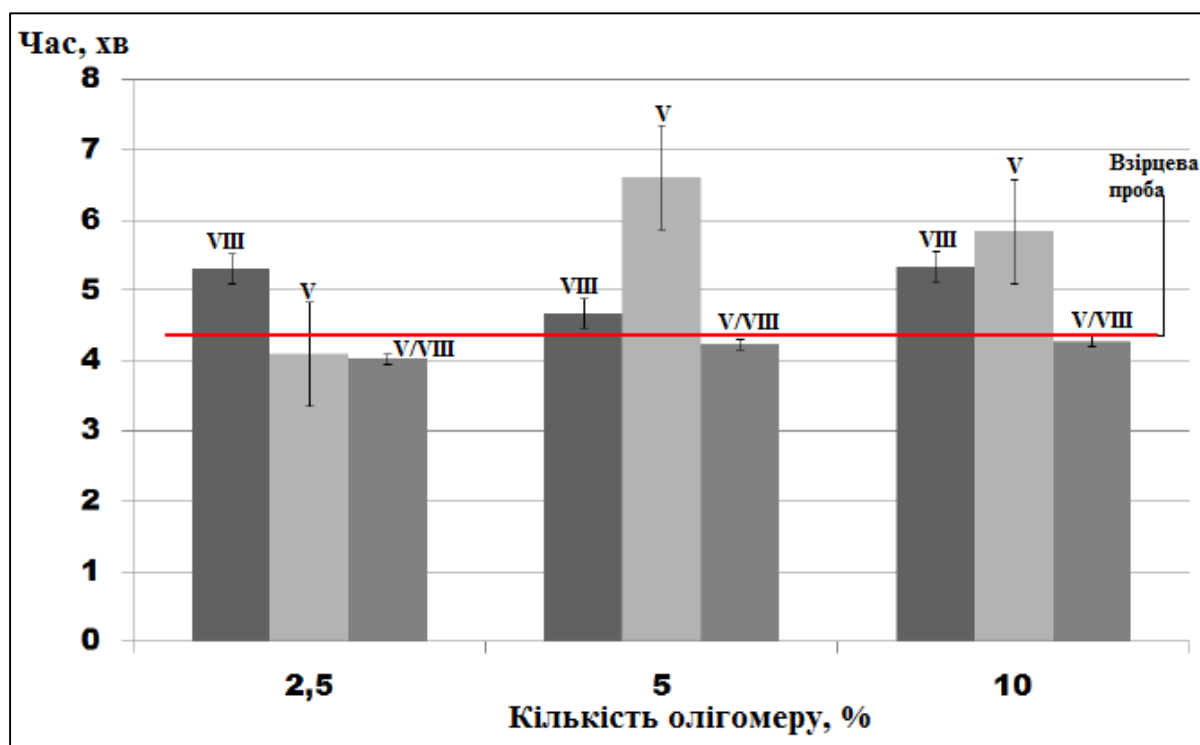


Рис. 5.16. Час вулканізації

З наведеного рис. 5.16 видно, що час вулканізації зразків, які містять функційні олігомери, відрізняється від часу вулканізації стандартної гумової суміші і свідчить про можливу хімічну взаємодію молекул олігомеру з молекулами бутадієн-акрилонітрилового каучуку.

Деякі властивості вулканізаторів на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку подано в табл. 5.21.

Таблиця 5.21

Властивості вулканізаторів на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку

Суміш за табл. 5.20	Показники			
	Зношуваність, мм ³ /кг	Густина, г/см ³	Твердість, °Shore A	Розтяг, МПа
I	18,5	1,0734	54,6	4,4
II	18,2	1,0834	56,8	4,7
III	18,1	1,0805	56,1	4,7
IV	18,1	1,0823	55,2	4,3
V	18,2	1,0662	55,6	4,3
VI	18,2	1,0877	55,1	4,2
VII	18,2	1,0788	55,3	4,9
VIII	18,1	1,0710	55,5	4,5
IX	18,1	1,0752	55,6	4,9
X	18,1	1,0723	55,8	4,4

Наведені вище результати вказують на те, що синтезовані олігомери можуть знайти застосування як активні добавки до вулканізаторів при створенні гумових сумішей.

На основі проведених експериментальних досліджень, які описані в даному розділі, було показано, що:

- ✓ синтезовані олігомери можуть знайти застосування як активні добавки до епоксидно-олігомерних сумішей, що складаються з епоксидної смоли та діізоціанату, при створенні на їхній основі захисних полімерних плівок;
- ✓ введення гідроксилвмісних олігомерів у нафтові бітуми (1-3 % мас.) дає можливість значно підвищити адгезію, твердість і температуру розм'якшення БПС;
- ✓ введення функційних олігомерів у вулканізуючу суміш на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку в кількості 2,5-10 % мас. підвищує твердість та стійкість проти стирання гумових виробів.

Матеріали цього розділу опубліковано у працях [224-227].

ВИСНОВКИ

Аналіз даних літератури показав, що модифіковані різними за природою низькомолекулярними органічними сполуками епоксидні смоли є перспективними для використання як активні добавки до полімерних систем. У роботі розроблено методики та синтезовано гідроксилвмісні сполуки на основі діанових епоксидних смол і гліколів 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 вторинні гідроксильні та іншу функційну групи, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну та 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 (^1H і ^{13}C) – спектроскопічними методами досліджень. Вперше, з використанням ІЧ-спектроскопії, визначено кількість гідроксильних груп у синтезованих олігомерах.
4. З використанням оберненофазової високоефективної 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.

Перелік використаних джерел

1. Саундерс Дж. Х. Химия полиуретанов / Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
2. Sonnenschein Mark F. Polyurethanes: science, technology, markets and trends / Mark F. Sonnenschein. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. – 444 p.
3. Szycher Michael. Szycher'S Handbook of Polyurethanes Second edition / Michael Szycher. – Boca Raton, USA: CRC Press, 2013. – 1112 p.
4. Ionesc Mihail. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes / Mihail Ionesc. – Rapra Technology, UK, 2005. – 405 p.
5. Любартович С. А. Реакционное формирование полиуретанов/ Любартович С. А., Морозов Ю. Л., Третьяков О. Б. – М.: Химия, 1990. – 288с.
6. Композиционные материалы на основе полиуретанов ; [пер. с англ.] ; под ред. Дж. М. Бюиста. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
7. Липатов Ю. С. Структура и свойства Полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева. – Київ: Наукова Думка, 1970. – 288 с.
8. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes / M. Szycher. – Boca Raton, USA: CRC Press, 2012. – 696 p.
9. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов / Ю. Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 1979. – 224 с.
10. Райт П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
11. Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров : учеб. пособие / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.
12. Структурно-химическая модификация эластомеров / Керча Ю. Ю., Онищенко З. В., Кутянина В. С. [и др.]. – К.: Наук. думка, 1989. – 232 с.
13. Горбатенко В. И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов / Горбатенко В. И., Журавлев Е. З., Самарай Л. И. – К.: Наук. думка, 1987. – 446 с.

14. Бырихин В. С. Синтез олигомеров и полимеров поликонденсационным методом: уч. пособие / Бырихин В. С., Бакеева И. В. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 65 с. (ч. I).
15. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен ; [пер. с нем.]. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с.
16. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров / Морган П. У. ; [пер. с англ.]. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
17. Lochner U. Polyether Polyols for Polyurethanes : Chemical Economics Handbook / U. Lochner, H. Chinn and A. Kishi // Englewood: IHS Group, 2012. – (688.3000A).
18. Lochner U. Polyester Polyols : Chemical Economics Handbook / U. Lochner, H. Chinn and Y. Yamaguchi, Englewood : IHS Group, 2012. – (688.2000A).
19. Gum W. F. H. R. Friedly in Reaction Polymers / W. F. Gum, W. Riese and H. Ulrich // New York, NY, USA: Hanser Publishers, 1992. – P. 66–91.
20. Вахтина М. А. Распределение полиоксипропиленполиолов по молекулярным весам и типам функциональности / Вахтина М. А., Тараканов О. Г., Хренов Р. И. // Высокомолекул. соед. (Сер. А). – 1984. – Т. 16, № 11. – С. 2598.
21. Gaylord N. G. Polyethers, Polyalkylene Oxides and Other Polyethers / N. G. Gaylord. – New York, NY, USA: Interscience Publishers, 1983. – (Part I).
22. Pat. EP 0 763 555 A2 Japan, C08G 65/26, C08G 65/10, C07C 41/03. Alkylene Oxide Polymerisation Catalysts / M. Kouno, K. Mizutani, T. Nobori and U. Takaki ; inventors Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. – № 96306514.9; заявл. 09.09.96; опубл. 19.03.97, Bul. № 12.
23. Pat. EP 0791600 A1 Japan, C07F 9/06. Phosphazanium Salt and Preparation Process Thereof, and Process for Producing Poly(alkylene oxide) / T. Nobori, T. Suzuki, S. Kiyono, M. Kouno, K. Mizutani, Y. Sonobe and U. Takaki ; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. – № 97300995.4 ; заявл. 17.02.97 ; опубл. 27.08.97, Bul. № 35.

24. Pat. EP 0916686A1 Japan, C08G 65/10, C08F 283/06, C08G 18/48, C08G 18/63, C08G 18/10. Polyoxyalkylenepolyols, Derivatives Thereof, and Process for Producing the Polyoxyalkylenepolyols / H. Yamasaki, Y. Hara, S. Tamura, F. Yamazaki, H. Watanabe, M. Matsufuji, S. Matsumoto, A. Nishikawa, T. Izukawa, M. Aoki, T. Nobori and U. Takaki ; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. № EP19980921847 ; заявл. 28.05.98 ; опубл. 19.05.99, Bul. № 20.
25. Pat. EP 0897940A2 Japan, C08G 18/48, C08G 65/26, C08G 18/76. Flexible Polyurethane Foam with High Durability / U. Takaki, T. Nobori, T. Izukawa and S. Yamasaki ; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. – № EP19980115617 ; заявл. 19.08.98 ; опубл. 24.02.99, Bul. № 08.
26. Pat. EP 0950679A2 Japan, C08G 65/26, C08G 65/10, C08G 18/48. Process for Preparing Poly(alkylene oxide) / T. Hayashi, K. Funaki, A. Shibahara, K. Mizutani, I. Hara, S. Kiyono, T. Nobori and U. Takaki ; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. – № EP19990302942 ; заявл. 16.04.99 ; опубл. 20.10.99, Bul. № 42.
27. Kubisa P. and Penczek S. Progress in Polymer Science. – 1999. – V. 24, No 10. – P. 1409–1437.
28. Penczek S. Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility / Penczek S. and P. Kubisa. – Munich, Germany: Hanser Publishers. – Ring-opening Polymerization / [D.J. Brunelle]. – 1993. – P. 72.
29. Penczek S. Activated Monomer Polymerization of Cyclic Monomers / S. Penczek, H. Sekiguchi and P. Kubisa // Macromolecular Design of Polymeric Materials. – New York, 1997. – P. 199-223.
30. Aida T. Living Polymerization of Epoxide Catalyzed by the Porphyrin-Chlorodiethylaluminum System. Structure of the Living End / T. Aida and S. Inoue // Macromolecules. – 1981. – V. 14, No 5. – P. 1166–1169.
31. Inoue S. Anionic Ring-Opening Polymerization / Shohei Inoue and Takuzo Aida // New Methods for Polymer Synthesis. – New York: Plenum Press, 1992. – Ch. 2. – P. 33–66.

32. Inoue S. Catalysts for Living and Immortal Polymerization / Inoue S., Aida T. – Munich, Germany: Hanser Publishers. – Ring-opening Polymerization / [D.J. Brunelle]. – 1993. – P. 197–215.
33. Aida T. Living and Immortal Polymerizations / T. Aida // Progress in Polymer Science. – 1994. – V. 19, No 3. – P. 469–528.
34. Sugimoto H. Polymerization by Metalloporphyrin and Related Complexes / H. Sugimoto and S. Inoue // Advances in Polymer Science. – 1999. – No 146. – P. 39–119.
35. Trends in Industrial Catalysis in the Polyurethane Industry / G. Wegener, M. Brandt, L. Duda [et al] // Applied Catalysis. – 2001. – V. 221, No 1–2. – P. 303–335.
36. Herrington R. Flexible Polyurethane Foams / R. Herrington and K. Hock. – Midland, Dow Chemical Company, 1997. – P. 6.1–6.10 [Ch. 2].
37. Uryu T. Stereoregularity of Poly(Propylene Oxide) by Carbon-13 NMR Spectroscopy and the Mechanism of Polymerization / T. Uryu, H. Shimazu, K. Matsuzaki. – Journal of Polymer Science. – 1973. – V. 11, No 4. – P. 275–278.
38. О функциональности полиоксипропиленполиолов/ Кноп X., Гладковский Г.А. [и др.] // Высокомолекулярные соединения (Сер. А). – 1980. – Т. 22, № 8. – С. 1788–1794.
39. Pat. EP 894108A1 EU, B 01 J 27/26, B 01 J 31/02, B 01 J 31/06, C 08 F 4/609, C 08 G 65/26. Highly Active Double Metal Cyanide Catalyst / Bi Le-Khac; Arco Chemical Technology. – № 97919340.0; заявл. 11.04.97; опубл. 03.02.99, Bul. № 05.
40. Pat. US 5693584, B 01 J 27/24, B 01 J 27/26, B 01 J 31/06, B 01 J 31/18. Highly Active Double Metal Cyanide Catalysts / Bi Le-Khac; Arco Chemical Technology. – № US 08/694,896; заявл. 09.08.96; опубл. 02.12.97.
41. Pat. US 6482993 B1, C07C 43/11; C07C 43/18, C07C 43/20; C07H 15/04. Method for Producing Long Chain Polyether Polyols Without Reprocessing / J. Hoffmann and P. Gupta; Bayer AG. – № US 09/673583; заявл. 08.04.99; опубл. 19.11.02.

42. Pat. US 6051680 A, C08G 59/68; C08G 65/04. Silylated Double Metal Cyanide Complex Catalysts / Mahmoud K. Faraj; Arco Chemical Technology. – № US 09/093,553; заявл. 08.06.98; опубл. 18.04.00.
43. Pat. US 6441247 B1, C07L 43/11. Method for Preparing Polyether Polyols / G. H. Grosch, H. Larbig, R. Lorenz, D. Junge and K. Harre; BASF AG. – № US 09/890119; заявл. 21.01.00; опубл. 27.08.02.
44. Polymerization of Propylene Oxide by Using Double Metal Cyanide Catalysts and the Application to Polyurethane Elastomer / J. Kim, Jun-Tae Ahn, Chang Sik Ha [et al] // *Polymer*. – 2003. – V. 44, No 11. – P. 3417–3428.
45. Double Metal Cyano Catalyst for Ring Opening Polymerization of Propylene Oxide / V. Šutinská, M. Pajtášová, D. Ondrušová [et al] // *Journal of Thermal and Analytical Calorimetry*. – 2011. – V. 104, No 3. – P. 923–927.
46. Gagnon S. 1,2 Epoxide Polymers / S. Gagnon // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. – Wiley, New York, 1987. – Vol. 6. – P. 273–307.
47. Bailey F.E. (Jr.). Alkylene Oxides and Their Polymers / F.E. Bailey (Jr.) and J.V. Koleske // *Surfactant Science Series*. – New York, NY, USA: Marcel Dekker, Inc. – 1991. – V. 35. – 261 p.
48. Anionic Polymerization of Propylene Oxide: Isomerization of Allyl Ether to Propenyl Ether end Groups / G-E. Yu, F. Heatley, C. Booth [et al] // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*. – 1994. V. 32, No 6. – P. 1131–1135.
49. Anionic Copolymerisation of Ethylene Oxide and Propylene Oxide. Investigation of Double-Bond Content by NMR Spectroscopy / G-E. Yu, F. Heatley, C. Booth [et al] // *European Polymer Journal*. – 2003. – V. 39, No 3. – P. 589–593.
50. Yasuda K. Cationic Polymerisation and Related Processes / K. Yasuda, Y. Yokoyama, S. Matsusta // London, UK: Academic Press, 1984. – 431 p.
51. New Synthetic Pathways to Polyether Polyols for Rigid Polyurethane Foams / M. Ionescu, V. Zugravu, I. Mihalache [et al] // *Advances in Urethane Science & Technology*. – Lancaster, PA, USA: Technomic Publishers, 1998. – V. 14. – P. 151–218.

52. Telechelic Polymers, Synthesis and Applications / [Editor E.J. Goethals]. – Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1989. – 402 p.
53. Pat. US 4,163,115 A US C07C 67/24. Preparation of Esters of Poly-(tetramethylene ether) Glycol / G.E. Heinsohn, I.M. Robinson, G. Pruckmayr and W.W. Gilbert; E. I. Du Pont de Nemours and Company. – № US 05/869,272; заявл. 13.01.78; опубл. 31.07.79.
54. Пакуро Н. И. Получение бифункциональных олигомеров изопрена под действием литийорганических инициаторов на основе стирола и дивинилбензола / Пакуро Н. И., Рогожина Е. Д., Поляков Д. К. // Высокомолекул. соед. (Сер. Б). – 1987. – Т. 29, №3. – С. 201–203.
55. Баранцевич Е. Н. Достижения в области синтеза реакционноспособных углеводородных олигомеров с концевыми функциональными группами / Баранцевич Е. Н., Иванчев С. С. // Высокомолекул. соед. (Сер. А). – 1983. – Т. 25, № 10. – С. 2019–2035.
56. Петров Г. Н. Синтез олигомеров с реакционноспособными концевыми группами и эластомерные материалы на их основе / Петров Г. Н., Лыкин А. С. // Высокомолекул. соед. (Сер. А). – 1978. – Т. 20, № 6. – С. 1203–1213.
57. Sparow D. J. Telechelic Polymers: Synthesis and Applications / Sparow D.J. and Thorpe D. – Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Inc., 1989. – P. 181–228.
58. Hope H. G. Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties / H. G. Hope and H. G. – Munich, Germany: Hanser Publishers, 1994. – 688 p.
59. Исследование олигомеризации изопрена при иницировании процесса перекисью водорода / Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Шляхтер Р. А. [и др.] // Высокомолекул. соед. (Сер. А). – 1982. – Т. 24, № 6. – С. 1168–1173.
60. Бойко В. П. Реакционная способность гидроксильных групп в олигобутадиене, полученном радикальной полимеризацией, иницированной перекисью водорода / Бойко В. П., Грищенко В. К., Яцимирская Т. С. // Укр. хім. ж. – 1982. – Т. 48, № 4. – С. 415–419.

61. Бойко В. П. Функциональные группы олигобутадиена, полученного при иницировании перекисью водорода / Бойко В. П., Грищенко В. К., Яцимирская Т. С. // Укр. хім. ж. – 1982. – Т. 48, № 5. – С. 532–533.
62. Heitz W. Telechelics by Free Radical Polymerization Reactions / W. Heitz // Telechelic Polymers: Synthesis and Applications. – CRC Boca Raton, FL, USA: Press, Inc. 1989. – Ch. 4. – P. 61–92.
63. Шляхтер Р. А. Распределение по типу функциональности полиреакционноспособных олигомеров / Шляхтер Р. А., Валуев В. И., Цветковский И. Б. // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1981. – Т. 26, № 3. – С. 319–325.
64. Полимеризация диеновых углеводородов в присутствии азонитрильных инициаторов, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы / Картавых В. П., Драч В. А., Баранцевич Е. Н. [и др.] // Высокомол. соед. (Сер. А). – 1987. – Т. 19, № 6. – С. 1226–1229.
65. Белов И. Б. Низкомолекулярные полимеры диеновых углеводородов и композиции на их основе / Белов И. Б., Савинский П. А., Шибяев О. М. // Каучук и резина. – 1981. – № 2. – С. 32–35.
66. Зарипов И. Н. Распределение по молекулярной массе и типам функциональности олигоизобутиленов, полученных озонированием изобутилен-диеновых сополимеров в растворе / Зарипов И. Н., Береснев В. В., Кирпичников Г. А. // Высокомол. соед. (Сер. А). – 1986. – Т. 18, № 10. – С. 2228–2232.
67. Берлин А. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / Берлин А. А., Шутов Ф. А. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
68. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. // М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
69. Reed D. Rhein Chemie Sells Casting Operations to BÜFA Polyurethane / D. Reed // Urethanes Technology. – 2000. – V. 17, No 4. – P. 41.

70. Pat. WO 200034501A1, C 12 P 7/62. Esterification Enzymatique / A. Vonderhagen; Cognis Deutschland GmbH. – № PCT/EP 1999/009378; заявл. 01.12.99; опубл. 15.06.00/
71. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes / M. Szycher. – Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1999. – Ch. 2. – P. 7; Ch. 3. – P.10. – Ch. 5. – P. 4–6.
72. Chang W.L. Role of Functionality in VDI-based Elastomer Preparation / W. L. Chang, T. Baranowski and T. Karalis // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – V. 51, No 6. – P. 1077–1085.
73. Chang W. L. Polyesterification Reactions of Adipic Acid-based Polyesters / W. L. Chang and T. Karalis // Journal of Polymer Science (Part A). – 1993. – V. 31, No 2. – P. 493–504.
74. Метлякова И. Р. Синтез и свойства олигоэфирадипинатов триэтанолamina / Метлякова И. Р., Шоштаева М. В. // Пласт. массы. – 1987. – № 1. – С. 12–14.
75. Ненасыщенные полиэферы на основе эпихлорогидрина и ангидридов дикарбоновых кислот / Филипченко Д. М., Хромова Е. А., Седов Л. Н. [и др.] // Пласт. массы. – 1985. – № 8. – С. 11–14.
76. Goerthals E.J. Telechelic Polymers by Ring-Opening Polymerization / E. J. Goerthals // Telechelic Polymers: Synthesis and Applications. – Boca Raton, FL, USA: CRC Press., 1989. – Ch. 6. – P. 115–140.
77. Гетьманчук Ю. П. Хімія високомолекулярних сполук: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Ю. П. Гетьманчук, М. М. Братичак. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”. – 2008. – 460 с.
78. Бондалетова Л. И. Полимерные композиционные материалы: уч. пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2013. – 118 с.
79. Мийченко И. П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологи, 2012. – 374 с.
80. Moshinsky L. Epoxy Resins and Hardeners. Structure, Properties, Chemistry and Topology of Curing / Moshinsky L. – Tel-Aviv: Arcadia press Ltd., 1995. – 371 p.

- 81.Благонравова А. А. Лаковые эпоксидные смолы / Благонравова А. А., Непомнящий А. И. – М.: Химия, 1970. – 248с.
- 82.Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Ли Х., Невилл К.; пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
- 83.Jinlian Yang. Synthesis of Aromatic Polyketones via Soluble Precursors Derived from Bis(α -aminonitrile)s. Modifications of Epoxy Resins with Functional Hyperbranched Poly(arylene ester)s: Thesis submitted to the Doctor of Philosophy: February 1998 / Jinlian Yang. – Blacksburg, Virginia USA, 1998. – 247 p.
- 84.James J. Licari. Handbook of Polymer Coatings for Electronics Chemistry, Technology and Applications. Sec. Ed. / James J. Licari, Laura A. Hughes: Handbook – New Jersey, USA: Noyes Publications, 1990. – 362 p.
- 85.Sidney W. Goodman. Handbook of Thermoset Plastics (Sec. Ed.) / Sidney W. Goodman, Hughes Aircraft. – University of Southern California, 1999 – 584 p.
- 86.Братичак М. М. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / М. М. Братичак, Ю. П. Гетьманчук – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”, 2009. – 411 с.
- 87.Fink Johannes Karl. Reactive Polymers Fundamentals and Applications / Johannes Karl Fink, William Andrew. – Inc., 2005 – 809 p.
- 88.Братичак М. М., Пероксидні похідні епоксидних смол / Братичак М. М., Братичак Мих. Мих. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львів. політехніка”, 2003. – 236 с.
- 89.Модифицирование эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом в присутствии четвертичных солей аммония / Братичак М. Н., Рипак Л. Н., Ижик О. Н. [и др.] // Пласт. массы. – 1990. – № 4. – С. 5–8.
- 90.Пероксидные олигомеры на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и гидропероксида 4-изопропил-бензойной кислоты / Братичак М. Н., Рипак Л. Н., Кушнир Л. В. [и др.] // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57, № 7. – С. 778–781.

91. Bratychak Michael. M. Epoxide Oligomer Modified by N-Di (tert-Butylperoxymethyl)monoethanolamine / Bratychak Michael. M., Donchak Vladimir A., Brzozowski Zbigniew K. // *Macromolecular Reports (A 32)*. – 1995. – P. 291-300.
92. Bratychak M. Synthesis and Properties of Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A. Effect of the Presence of Inorganic Bases / M. Bratychak, W. Brostow // *Polymer Engineering and Science*. – 1999. – V. 39, № 8. – P. 1541–1549.
93. Братычак М. Н. Пероксидные олигомеры на основе алифатических эпоксидных смол / Братычак М. Н., Бычков В. А., Пучин В. А. // *Пласт. массы*. – 1985. – № 1. – С. 9–10.
94. Пероксидные олигомеры на основе поликонденсационных смол с концевыми хлоргидридными группами / Братычак М. Н., Бычков В. А., Пучин В. А. [и др.] // *Пласт. массы*. – 1986. – № 9. – С. 6–8.
95. Пероксидні похідні N,N,N',N'' – тетрагліциділметилендіаніліну / Мих. Мих. Братичак, Л. І. Базиляк, В.К. Бростов, [та ін.] // *Доповіді НАН України*. – 2000. – № 11. – С. 185–188.
96. Пероксидные олигомеры на основе поликонденсационных смол с концевыми хлоргидридными группами / Братычак М. Н., Бычков В. А., Пучин В. А. [и др.] // *Пласт. массы*. – 1986. – № 9. – С. 6–8.
97. Bratychak M. Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A: Effect of the Presence of Boron Trifluoride Etherate / M. Bratychak // *Mater. Res. Innovat.* – 2002. – V. 6, № 4. – P. 24–30.
98. Комплексообразование при взаимодействии трет-бутилгидропероксида с диглицедиловым эфиром 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в присутствии эфирата трехфтористого бора / Братычак М. Н., Бычков В. А., Яблонський О. П. [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 1990. – Т. 56, № 4. – С. 399–403.

99. Bratychak Michael. Functional Peroxides and Peroxy Oligomers on the Basis of Pyromelitic Dianhydride / Bratychak Michael, Brostow Witold, Donchak Volodymyr // Mater. Res. Innovat. – 2002. – V. 5, № 6. – P. 250–256.
100. Базиляк Л. І. Хімічна модифікація діанової епоксидної смоли ЕД-22 гідропероксидами в присутності четвертинних амонієвих солей / Л. І. Базиляк, Ю. Г. Медведєвських, М. М. Братичак // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 11. – С. 58–63.
101. Базиляк Л. І. Кінетична схема перебігу реакції між епоксидною смолою ЕД-22 і гідропероксидом ізопропілбензолу в присутності четвертинних амонієвих солей / Л. І. Базиляк, Ю. Г. Медведєвських, М. М. Братичак // Доп. НАН України. – 2000. – № 12. – С. 160–163.
102. Братичак М. М. Вивчення реакції взаємодії гідропероксиду ізопропілбензолу з епоксидною смолою ЕД-22 в присутності четвертинних солей амонію / Братичак М. М., Базиляк Л. І., Марк Дж. Абаді // Доп. НАН України. – 1998. – № 10. – С. 148–150.
103. Червінський Т. І. Вивчення реакції хімічної модифікації діанової епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності 18-краун-6 / Т. І. Червінський, М. М. Братичак // Вісник Нац. ун-ту “Львів. політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С. 356–359.
104. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl₂ / М. М. Братичак, Т. І. Червінський, М. Б. Гагін [та ін.] / Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 5. – С. 50–54.
105. Фуракава Дж. Полимеризация альдегидов и окисей / Фуракава Дж., Саегуса Т.; пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 479 с.
106. Кинетика взаимодействия акриловой кислоты с эпоксидной смолой ЭД-20 в присутствии диметилбензиламина / О. И. Дух, В. В. Симоненко, М. Н. Братычак [и др.] // Укр. хим. журн. – 1993. – Т. 59, № 1. – С. 96–99.
107. Братичак М. М. Особливості реакції кротонової кислоти з епоксидним олігомером ЕД-20 у присутності триетилбензиламонію хлористого //

- М. М. Братичак, О. І. Дух, Є. М. Мокрий // Доклади АН України. – 1994. – № 4.– С. 137–139.
108. Братичак М. М. Олігомери з ненасиченими подвійними зв'язками на основі співполімеру дивінілу з ізопреном / Братичак М. М., Дух О. І., Мокрий Є. М. // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 10. – С. 129–132.
109. Дух О. І. Одержання акрилових похідних епоксидних сполук і композиційних матеріалів на їх основі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 05.17.04 “Технологія органічних речовин” / О. І. Дух. – Львів, 1994. – 20 с.
110. Яцишин О. І. Синтез та властивості монометакрилатних похідних епоксидних смол : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.06 „Хімія високомолекулярних сполук”/ О. І. Яцишин. – Львів, 2014. – 20 с.
111. Червінський Т. І. Одержання пероксидної метакриловмісної похідної діанової епоксидної смоли ЕД-22 та її застосування / Т. І. Червінський, О. І. Яцишин, М. М. Братичак // Вісн. Нац. ун-ту “Львів. політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 446–451.
112. Братичак М. М. Пероксидна похідна монометакрилату епоксидної смоли ЕД-24 // М. М. Братичак, О. І. Яцишин // Доповіді НАН України. – 2012. – № 10.– С. 119–124.
113. Monomethacrylate Derivative of Derivative of ED-24 Epoxy Resin and its Application / Oksana Jatsyshyn, Olena Astakhova, Olexander Lazorko [et al] // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 1. – P. 73–77.
114. Synthesis and Properties of Carboxy-Containing Peroxy Oligomer / B. Bashta, P. Bruzdziak, O. Astakhova [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 4. – P. 413–421.
115. Epoxy Resins Chemical Modification by Dibasic Acids / B. Bashta, O. Astakhova, O. Shyshchak [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – V. 8, № 3. – P. 309–316.

116. Хімічна модифікація карбоксилвмісного олігомеру з перефірними групами дигліциділовим ефіром дифенілолпропану // М. М. Братичак, Б. Б. Башта, О. Т. Астахова [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2012. – № 11. – С. 139–143.
117. Карбоксилвмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами / М. М. Братичак, Б. Б. Башта, В. А. Дончак [та ін.] / Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 67–72.
118. Карбоксилвмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами / М. М. Братичак, Б. Б. Башта, В. А. Дончак [та ін.] / Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 6. – С. 117–122.
119. Crosslinking of Epoxy-Oligoesteric Mixtures in the Presence of Carboxy-Containing Derivatives of ED-24 Epoxy Resin / M. Bratychak, V. Bashta, P. Bruzdziak [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – V. 7, № 1. – P. 41–46.
120. Синтез та структуруючі властивості функційних похідних епоксидних смол / М. М. Братичак, О. І. Яцишин, В. В. Кочубей / Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78, № 11. – С. 20–28.
121. Одержання пероксидної метакриловмісної похідної діанової епоксидної смоли ЕД-22 та її застосування / О. І. Яцишин, Т. І. Червінський, М. М. Братичак // Вісн. Нац. ун-ту “Львів. політехніка”. – 2012. – № 726. – С. 467–471.
122. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності карбоксильних похідних пероксидного олігомеру / Б. Б. Башта, О. Т. Астахова, А. В. Стрижачук [та ін.] // ВМС : XII укр. конф. з високомолекулярних сполук, 7-10 жовт. 2013 р. : тези доп. – К., 2013. – С. 367–368.
123. Получение лаковых пленок на основе диэпоксидов бис-дициклопентадиениловых эфиров этиленгликоля, диэтиленгликоля и глицерина / Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А, Белокриницкая Н. Е. [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1967. – № 1. – С. 1–4.

124. Бугрим М. В. Прочность полиэпоксидных материалов с боросодержащими олигоэфирспиртами в составе композиций / М. В. Бугрим, Н. Я. Кузьменко, М. А. Голосовская // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 46–51.
125. Модификация эпоксидного олигомера реакционноспособным олигомером / Шахмелиев А. М., Билалов Я. М., Кадыров Т. А. [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – № 1. – С. 7–9.
126. Tanzer W. Reaction of Glycidil Ethers with Aliphatic Alcohols in the Presence of Benzyldimethylamine / W. Tanzer, S. Reinhardt and M. Fedtke // Polymer. – 1993. – V. 34, № 16. – P. 3520–3525.
127. Сорокин М. Ф. Взаимодействие некоторых арилглицидных эфиров со спиртами алифатического строения / Сорокин М. Ф., Лагузина А. М. // Научные труды высшей школы. – 1988. – № 1. – С. 110–114.
128. Эпоксидные смолы на основе многоатомных спиртов и их применение / Бляхман Е. М., Скрылова Л. В., Позамантир А. Г. и др. – Л.: ЛДНП, 1985. – 24 с.
129. Curable Resins Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate) for Coating Applications / Ayman M. Atta, Manar E. Abdel-Raouf, Shima M. Elsaheed [et al] // Progress in Organic Coatings. – 2006. – № 55. – P. 50–59.
130. Мотовилин Г. В. Отверждение эпоксидных композиций при пониженных температурах / Мотовилин Г. В., Шахраев В. П., Бляхман Е. М. // Пласт. массы. – 1973. – № 3. – С. 53–55.
131. Fellahi S. Modification of Epoxy Resin with Polyols / Fellahi S., Harani H. // XIV Sci. Conf. on Modification of Polymers, 26-30 sept. 1999, Kudowa-Zdroj (Poland). – Kudowa-Zdroj, 1999. – P. 70.
132. Pat. 5229438 USA, МКИ5 C08 L 63/02. Two-Component Epoxy Resin Compositions / Ishida Yoshio, Iizuka Hiroshi, Pomoshige Toru; Mifsui Petrochemical Ind. Ltd. – № US 07/620,017; заявл. 30.11.90; опубл. 20.07.93.

133. Synthesis and Characterization of a Novel Epoxy Resin Containing Naphthyl Dicyclopentadiene Moieties and its Cured Polymer / Hua Ren, Jianzhong Sun, Binjie Wu [et al] // *Polymer*. – 2006. – № 47. – P. 8309–8316.
134. Гершанова Э. Л. Синтез полиэфиров из моноэпоксидных соединений и дикарбоновых кислот (ангидридов кислот) / Гершанова Э. Л., Сорокин М. Ф. // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1985. – № 5. – С. 79–89.
135. Андрущук А. А. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой / А. А. Андрущук, М. А. Ленский, А. М. Белоусов // *Пласт. массы*. – 2009. – № 10. – С. 22–25.
136. Lieh-Li Lin. Synthesis of Novel Trifunctional Epoxy Resins and their Modification with Polydimethylsiloxane for Electronic Application / Lieh-Li Lin, Tsung-Han Ho, Chun-Shan Wang // *Polymer*. – 1997. – V. 38, №. 8. – P. 1997–2003.
137. Rheological Study of the Curing Kinetics of Epoxy–Phenol Novolac Resin / Maria L. Auad, Steven R. Nutt, Pablo M. Stefani [et al] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006.–V. 102, № 5.– P. 4430–4439.
138. Михеев В. В. Покрытия на основе эпоксиаминных композиций, модифицированных фенолформальдегидными олигомерами / В. В. Михеев, А. В. Сороков, К. А. Карташева // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2010. – № 8. – С. 47–49.
139. Тузова С. Ю. Пути увеличения стабильности эпоксидно-фенольных композиций / С. Ю. Тузова, И. Ю. Горбунова, Е. М. Антипов // *Пласт. массы*. – 2013. – № 5. – С. 4–10.
140. Phenol-Formaldehyde Resins of Novolac Type with Unsaturated Side Bonds / Michael Bratychak, Galyna Strap, Olena Astakhova [et al] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – V. 7, № 2. – P. 153–159.
141. Шуст О. В. Хімічна модифікація епоксидних смол флуоровмісними сполуками з функційними групами : автореф. дис. на здобуття канд. хім. наук : спец. 02.00.06 “Хімія високомолекулярних сполук” / О. В. Шуст. – Львів, 2011. – 20 с.

142. Bratychak M. Chemical Modification of Dianic Epoxy Resin by Fluorine-Containing Alcohols / M. Bratychak, O. Shust, O. Astakhova [et al] // Chemistry and Chemical Technology. – 2009. – V. 3, № 3. – P. 191–196.
143. Chemical Modification of ED-24 Epoxy Resin Peroxy Derivative by C₉H₄F₁₆O Fluorine-Containing Alcohol-Telomer / M. Bratychak, T. Chervinskyu, O. Shust [et al] // Chemistry and Chemical Technology. – 2010. – V. 4, № 2. – P. 125–130.
144. Хімічна модифікація епоксидних смол флуорвмісними спиртами-теломерами / М. М. Братичак, О. В. Шуст, О. Т. Астахова [та ін.] // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, № 8. – С. 166–120.
145. Структурування епокси-олігоестерних сумішей у присутності епоксидних флуоровмісних олігомерів / О. В. Шуст, О. Т. Астахова, О. М. Шишак [та ін.] // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: сер. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2011. – № 700. – С. 464–469.
146. Прокопчук Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
147. Михеев В. В. Неизоцианатные полиуретаны: [монографія] / Михеев В. В. –Казань: 129 КГТУ, 2011. – 292 с.
148. Сорокин М. Ф. Эпоксиполуретановые олигомеры для покрытий / Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – № 5. – С. 4–5.
149. Кадурина Т. И. Эпоксиполуретановые системы / Кадурина Т. И., Омельченко С. И., Строганов В. Ф. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 28 с.
150. Строганов В. Ф. О модификации эпоксиполимеров циклокарбонатами / Строганов В. Ф., Савченко В. Н., Зайцев Ю. С. // Композиционные полимерные материалы. – 1987. – № 33. – С. 41–47.
151. Кудрявцев Б. Б. Эпоксиполуретановые материалы, не содержащие изоцианатов / Кудрявцев Б. Б. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 7-8. – С. 24–26.

152. Лапицкий В. А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков / Лапицкий В. А., Крицук А. А. – К.: Наукова думка, 1986. – 96 с.
153. Смирнов Ю. Н. Отверждение эпоксиуретановых олигомеров / Смирнов Ю. Н., Валуева Л. Ф., Лапицкий В. А. // Пластические массы. – 1985. – № 12. – С.41–42.
154. Ямский В. А. Гидроксилсодержащие олигомеры для полиуретановых лакокрасочных материалов / В. А. Ямский, Е. И. Посенчук, Т. Ю. Луньякова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – №7/8. – С. 20–23.
155. Морев Ф. В. Модифицирование эпоксидиановых смол полиизоцианатами / Морев Ф. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. – Минск, 2012. – С. 88–91. – (Химия и технология органических веществ и биотехнология) (Труды БГТУ ; № 4).
156. Жарин Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико-механические свойства эпоксидных композитов / Жарин Д. Е. // Пласт. массы. – 2002. – № 7. – С. 38–41.
157. Омельченко С. И. Модифицированные полиуретаны / С. И. Омельченко, Т. И. Кадурина. – К.: Наукова думка, 1983. – 228 с.
158. Pat. 4129695 USA, C08G 18/ 14; C08G 18/18; C08G 18/22; C08G 18/16. Process for Preparing Foams from Polyisocyanates and Polyepoxides / Yves Bonin; Rhone-Poulenc Industries. – № US 05/778,258; заявл. 16.03.77; опубл. 12.12. 78.
159. Одабьяшан Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического синтеза / Одабьяшан Г. В., Швец В. Ф. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
160. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.

161. Антоновский Л. В. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / Антоновский Л. В., Бузланова М. М. – М.: Химия, 1978. – 112 с.
162. Методы испытания лаков и красок. Определение твердости пленки по маятниковому прибору: ГОСТ 5233-89. – [Чинний від 1990-01-01]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 112 с. – (Межгосударственный стандарт).
163. Иванов В. С. Руководство к практическим работам по химии полимеров / Иванов В. С. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1982. – 176 с.
164. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы / Кинлок Э. – М.: Мир, 1991. – 475 с.
165. Thermal Characterization of HCN Polymers by TGeMS, TG, DTA and DSC Methods / José L. de la Fuente, Marta Ruiz-Bermejo, César Menor-Salván [et al] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – № 96. – P. 943–948.
166. Dobkowski Z. Thermal Analysis Techniques for Characterization of Polymer Materials / Zbigniew Dobkowski // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – № 91. – P. 488–493.
167. Holčapek M. High Performance Liquid Chromatography–mass Spectrometric Analysis of Sulphonated Dyes and Intermediates / Michal Holčapek, Pavel Jandera Petr Zderadička // *Journal of Chromatography A*. – V. 926, № 1. – P. 175-186.
168. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару : ГОСТ 11505-73. – [Чинний від 1974-07-01]. – М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1973. – 7 с. – (Государственные стандарты Союза ССР).
169. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости : ГОСТ 11505-75. – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1977. – 8 с. – (Государственные стандарты Союза ССР).
170. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникновения иглы: ГОСТ 11505-78. – [Чинний від 1980-01-01]. – М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1980. – 6 с. – (Государственные стандарты Союза ССР).

171. Гун Р. Б. Нефтяные битумы / Гун Р. Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
172. Исагулянц В. И. Химия нефти / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517с.
173. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я. [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 232с.
174. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864 с.
175. Івашків О. П. Хімічна модифікація епоксидної смоли ЕД-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.
176. Bratychak M. Chemical Modification of Epoxy Resins by Diatomic Alcohols / M. Bratychak, O. Ivashkiv, V. Bashta // 3rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 1-4 September, 2013. – Tbilisi, Georgia, 2013. – P. 15.
177. Ivashkiv O. 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.
178. Synthesis and Properties of Reactive Oligomers Based on a Peroxy Derivative of an Epoxy Resin and 1,4-Butanediol / Witold Brostow, Olena Astakhova, Ostep Ivashkiv [et al] // POLYCHAR 23: 23rd World Forum on Advanced Materials, Lincoln, Nebraska, USA, May 11-15, 2015. – Lincoln, 2015. – P. 113.
179. Astakhova O. Oligomers with primary hydroxy groups based on epoxy resins / Olena Astakhova, Ostep Ivashkiv // 4rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 1-4 July, 2015. – Batumi, Georgia, 2015. – P. 14.
180. Івашків О. П. 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.
181. Oligomers with Carboxy and Hydroxy Groups Based on Epoxy Resins / Michael Bratychak, Ostar Ivashkiv, Olena Astakhova [et al] // 58 Zjazd Naukowy PTChem, Gdańsk, Polska, 21-25 września 2015. – Gdańsk, Polska, 2015. – P. 176.
182. Івашків О. П. 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 (APCTOS2) : II Міжнар. наук. конф., 5-7 листопада 2015 р. : матер. конф. – Львів, 2015. – С. 75.
183. Братичак М. М. 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.
184. 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.
185. Братичак М. М. 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.
186. Пат. UA 103006, C08G 59/00. Спосіб одержання олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами / Братичак М.М., Івашків О.П., Астахова О.Т., Присжний Ю.В.; Національний університет “Львівська політехніка”. – № u 2015 05910; заявл. 15.06.15; опубл. 25.11.15, бюл. № 22
187. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии : [уч. пособие для вузов] / Казицына Л. А. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
188. Ellis B. T / Chemistry and Technology of Epoxy Resins // Ellis B. – Springer, 1993. – 332 p.

189. Пластмассы. Методы определения гидроксильных групп в эпоксидных смолах и эпоксидированных соединениях : ГОСТ 17555-72. – [Чинний від 1988-01-01]. – М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1991. – 7 с. – (Государственные стандарты Союза ССР)
190. Малиновский М. Окиси олефинов и их происхождение / Малиновский М. – М.: Госхимтехиздат, 1961.
191. Pasch H. Multidimensional HPLC of Polymers Harald, Bernd Trathnigg / Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – 276 p.
192. New analytical methods for epoxy resins, 1. Liquid chromatography at the critical point of adsorption and MALDI-TOF mass spectrometry / Jörg Adrian, Dietrich Braun, Karsten Rode [et al] // Die Angewandte Makromolekulare Chemie – 1999. – V. 267, No 1. – P. 73–81.
193. Adrian J. New analytical methods for epoxy resins, 2. Two-dimensional chromatography / Adrian Jörg, Braun Dietrich, Pasch Harald // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1999. – V. 267, No 1. – P.82–88.
194. Identification of RP-HPLC Peaks of Bisphenol F and of Bisphenol F Diglycidyl Ether and Its Hydrolysis Products by Thermospray Mass Spectrometry and Gas Chromatography Mass Spectrometry / Gandara J. Simal, Abuin S. Paz, Mahia P. Lopez [et al]. // Chromatographia. – 1992. – V. 34, No 1/2. – P. 67-72.
195. Determination of bisphenol A (BPA) in water by gas chromatography – mass spectrometry / Olmo M., Gonzalez-Casado A., Navas N.A. [et al]. // Analytica Chimica Acta. – 1997. – V. 346. – P.87-92.
196. Dark W.A. Liquid chromatographic analysis of epoxy resins / Dark W.A., Conrad E.C., Crossman Jr. L.W. // Journal of Chromatography A. – 1974. – V. 91, No. 24. – P. 247–260.
197. Maeden F.P.B. Oligomer separations by gradient elution high-performance liquid chromatography / Maeden F.P.B., Biemond M.E.F., Janssen P.C.G.M. // Journal of Chromatography A. – 1978. – V. 149, No. 24. – P.539–552.
198. Twitchell J.E. An Exploration of Experimental Parameters in the Analysis of Epoxy Resin by Reverse Phase Liquid Chromatography / Twitchell J.E., Walker

- J.Q., Maynard J.B. // *Journal of Chromatographic Science*. – 1979. – V. 17, No 5. – P. 259-263.
199. Noel D. Quantitative analysis of resins used in fiber-reinforced composites by reversed-phase liquid chromatography / Noel D., Cole K.C., Hechler J.-J. // *Journal of Chromatography A*. – 1988. – V. 447. – P. 141-153.
200. Crathorne B. High-performance liquid chromatographic determination of bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether in water / Crathorne B., Palmer C.P., Stanley J.A. // *Journal of Chromatography*. – 1986. – V. 360. – P. 266-270.
201. Hagnauer G.L. Compositional analysis of epoxy resin formulations / Hagnauer G.L., Setton I.J. // *Journal of Liquid Chromatography*. – 1978. – V. 1, No 1. – P. 55-73.
202. Separation and characterization of by-product oligomers in epoxy resins by reversed-phase high-performance liquid chromatography / Shiono S., Karino I., Ishimura A. [et al] // *Journal of Chromatography*. – 1980. – V. 193, No 2. – P. 243-253.
203. Quantitative Characterization of Solid Epoxy Resins Using Comprehensive Two Dimensional Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry / Julka Samir, Cortes Hernan, Harfmann Robert [et al] // *Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 81, No. 11. – P.4271–4279.
204. Nordt Sawa. Method Development for Epoxy Resin Analysis – Microsystem Technologies-micro-and Nanosystems – Information Storage and Processing Systems / Nordt Sawa, Pasch Harald, Radke Wolfgang // *MICROSYST TECHNOL*. – 2010. – V. 16, No 8. – P.1347-1351.
205. Synthesis and Application of Oligomer with Hydroxy Groups Based on Peroxy Derivative of ED-24 Epoxy Resin and PolyTHF-2000 Oligoether / Ostap Ivashkiv, Jacek Namiesnik, Olena Astakhova [et al] // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. – V. 9, № 3. – P. 313–318.
206. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии / Схунмакерс П. – М.: Мир, 1989. – 399 с.

207. Determination of Hydroxy Groups in the Modified Epoxy Oligomers Using IR-Spectroscopy / Ostap Ivashkiv, Piotr Bruzdzia, Olena Shyshchak [et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – V.9, № 4. – P. 411–416.
208. Structure and Application of ED-20 Epoxy Resin Hydroxycontaining Derivatives in Bitumen-Polymeric Blends / Ostap Ivashkiv, Olena Astakhova, Olena Shyshchak[et al] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – V. 9, № 1. – P. 69–76.
209. Garcia Agnes D. 1,4-Butandiol (BD) – Forensic Profile / Garcia Agnes D., Catterton Allen G. // Microgram Journal. – V. 1, No 1-2. – P. 02-12.
210. Snyder Lloyd R. Optimizing selectivity during reversed-phase high performance liquid chromatography method development: Prioritizing experimental conditions / Snyder Lloyd R., Dolan John W. // Journal of Chromatography A. – 2013. – V. 1302. – P.45– 54.
211. Lloyd R. Snyder. Introduction to Modern Liquid Chromatography [Third Edition] // Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, John W. Dolan. – Inc. Hoboken, NJ, USA, 2010. – 912 p.
212. Petroleum Resins for Bitumens Modification / O. Grynshyn, M. Bratychak, V. Krynytskiy [et al] // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – V. 2, № 2. – P. 47–53.
213. Производство нефтяных битумов / [Гуреев А.А., Чернышева Е.А., Коновалов А.А, Кожевникова Ю.В.]. – М.: Нефть и газ, 2007. – 103 с.
214. Zhu J. Polymer Modification of Bitumen: Advances and Challenges / J. Zhu, B. Birgisson, N. Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – V. 54, P. 18-38.
215. A Review of the Fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility / G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi [et al] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – V. 224. – P. 72-112.
216. Tony McNally. Polymer Modified Bitumen, 1st Edition Properties and Characterisation / Tony McNally. – WoodHead Publishing, 2011. – 424 p.
217. Drobny Jiri George. Handbook of Thermoplastic Elastomers [Second Edition] / Jiri George Drobny. – 2014. – P 464.

218. Forrest Martin *Plastics and Thermoplastic Elastomers* [3rd Edition] / Forrest Martin; Davies Yvonne; Davies Jason. – Rapra Publishing, 2007. – 441 p.
219. Wood, Peter R. *Mixing of Vulcanisable Rubbers and Thermoplastic Elastomers* Smithers / Wood Peter R. – Rapra Publishing, 2004. – 139 p.
220. PDL Staff. *Chemical Resistance, Vol. 2, Second Edition: Elastomers, Thermosets & Rubbers (Plastics Design Library)* [2 ed.] – 1995. – 984 p.
221. Титорский И. А. *Химическая модификация эластомеров* / Титорский И. А., Потапов Е. Э., Шварц А. Г. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
222. *Структурно-химическая модификация эластомеров* / [Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А.]. – К.: Наук. думка, 1989. – 232 с.
223. Догадкин Б. А. *Химия эластомеров* / Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
224. Івашків О. П. Бітум-полімерні суміші на основі гідроксилпохідної епоксидної смоли ЕД-20 / О. Івашків // 71-та студ. наук.-техн. конф., жовтень-листопад, 2013 р. : збірн. тез доп. – Л., 2013. – С. 235.
225. Івашків О. Гідроксилпохідні епоксидних смол з первинною гідроксильною групою та бітум-полімерні суміші за їх участю / О. Івашків, А. Шарко // “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (АРGIP-7) : VII Міжнар. наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р. – Львів, 2014. – С. 177.
226. Івашків О. П. 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.
227. Cross-linking of epoxу-isocyanate blends in the presence of Epidian-6 modified by glycols / Michael Bratychak, Ostar Ivashkiv, Piotr Bruzdziak [et al] // POLYMERY – 2016. – DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.316](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.316), Vol. 61, № 5. – P. 316–321.

ДОДАТОК

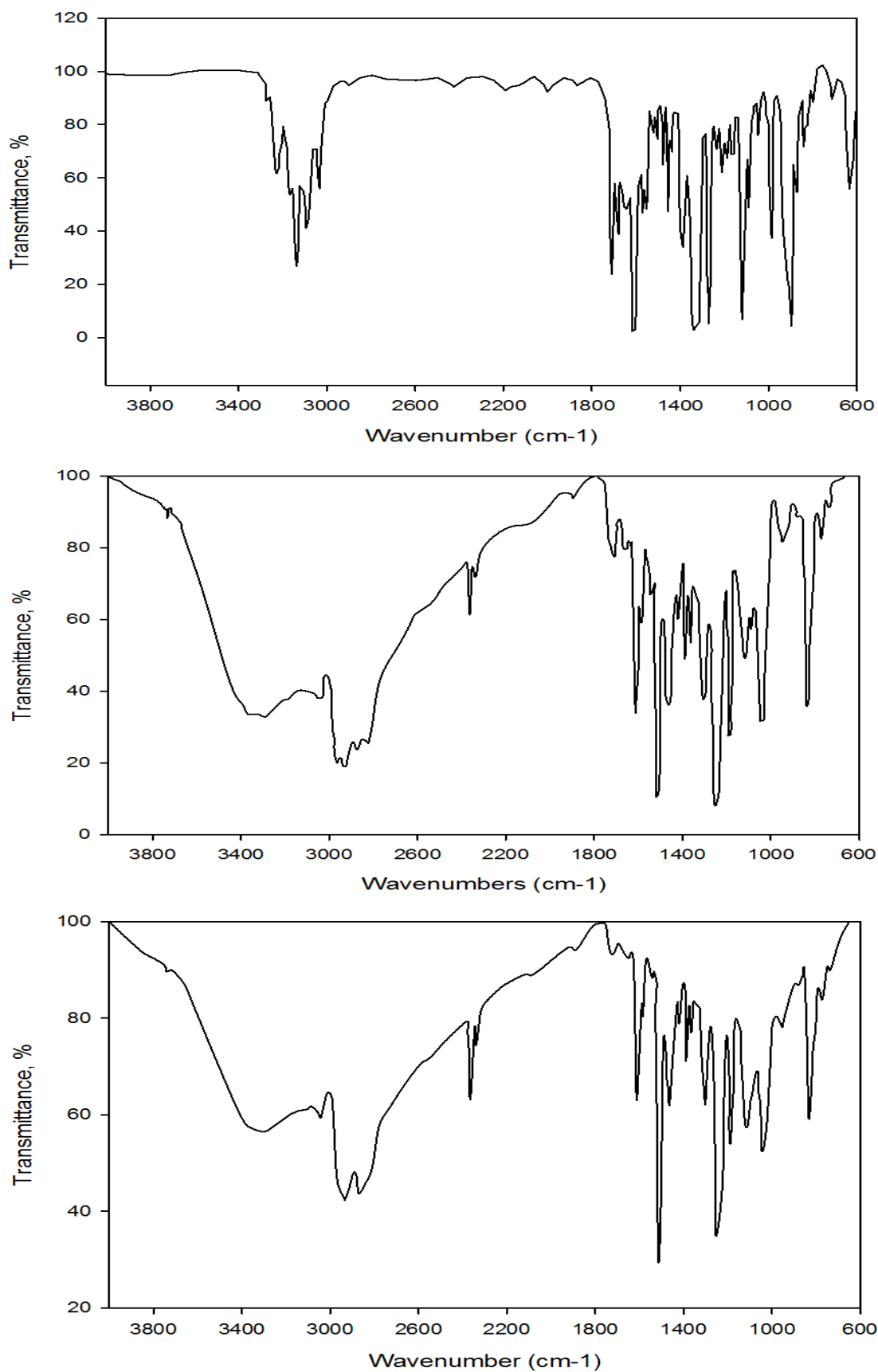


Рис. 1 ІЧ-спектри ЕД-24 (1), Олігомер-I (2), Олігомер-III (3)

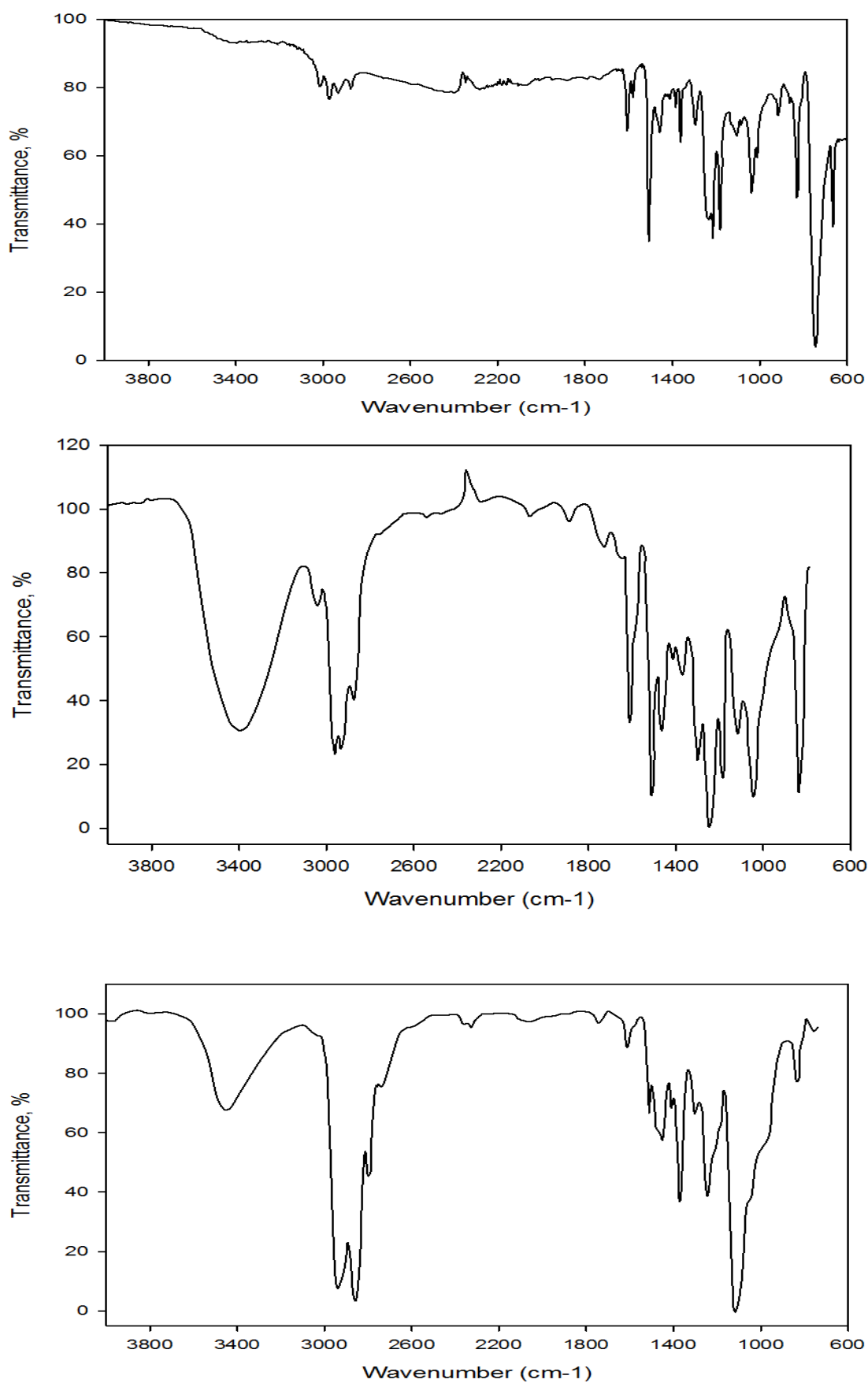


Рис. 2 ІЧ-спектри ПО (1), Олігомер-V (2), Олігомер-VI (3)

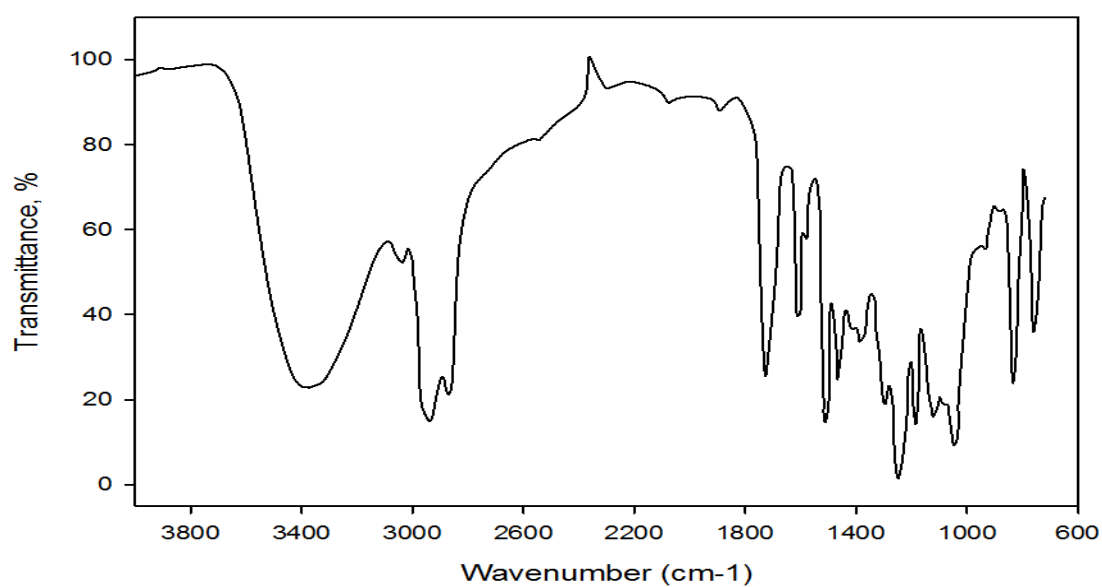
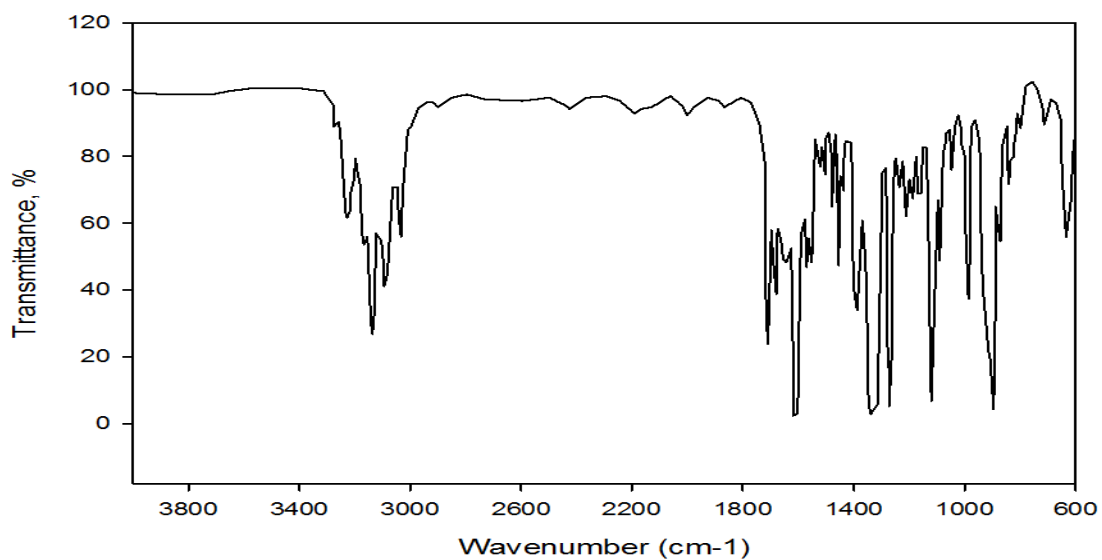


Рис. 3 ІЧ-спектр Олігомер-I (1), Олігомер-VII (2)

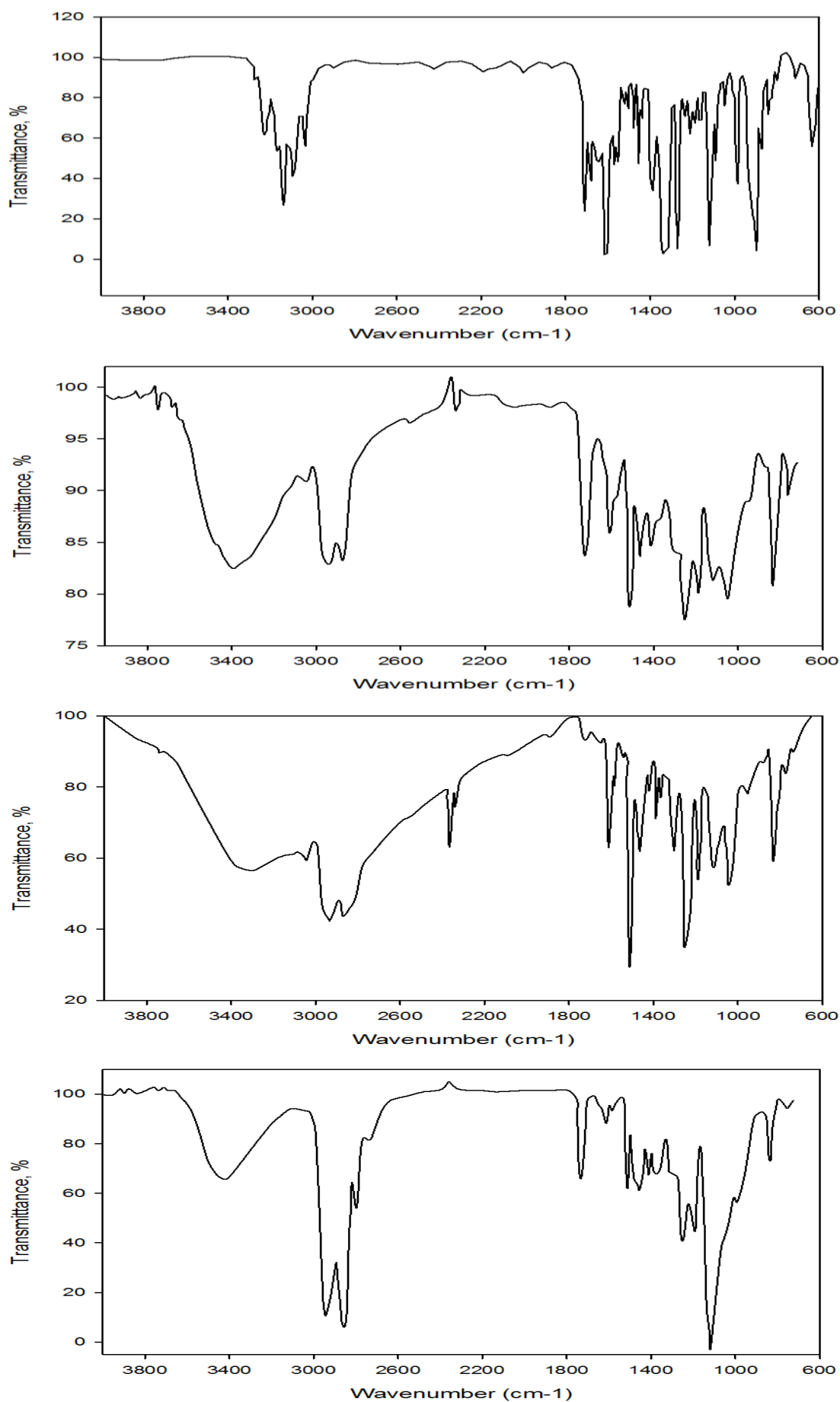


Рис. 4 ІЧ-спектр Олігомер-I (1), Олігомер-VIII (2), Олігомер-III (3), Олігомер-IX (4)

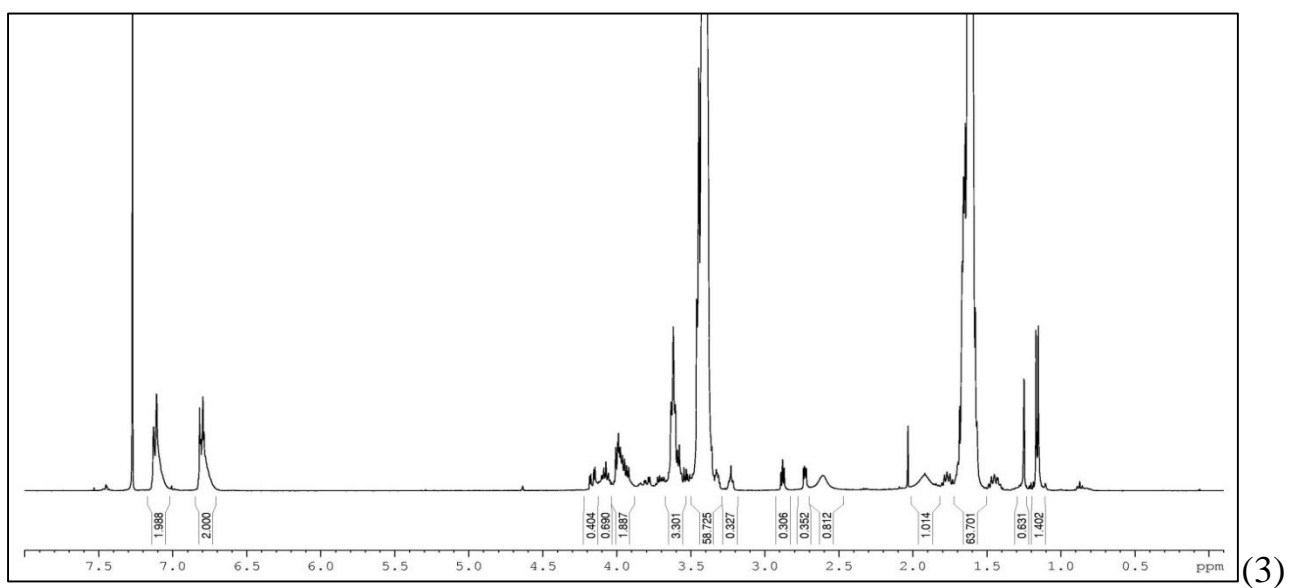
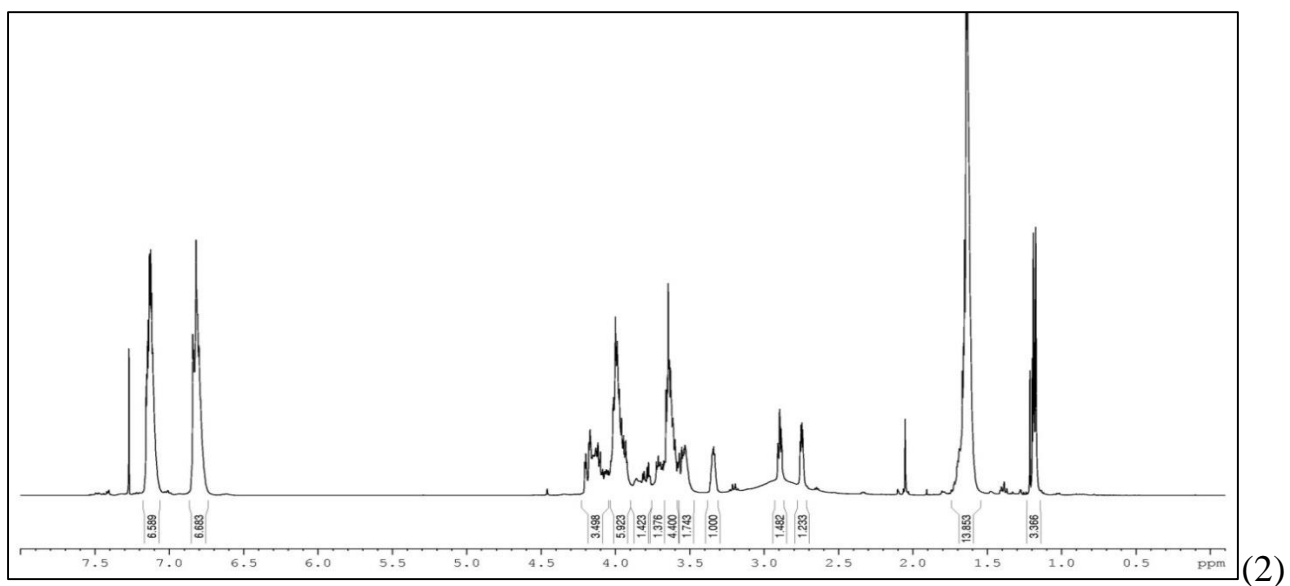
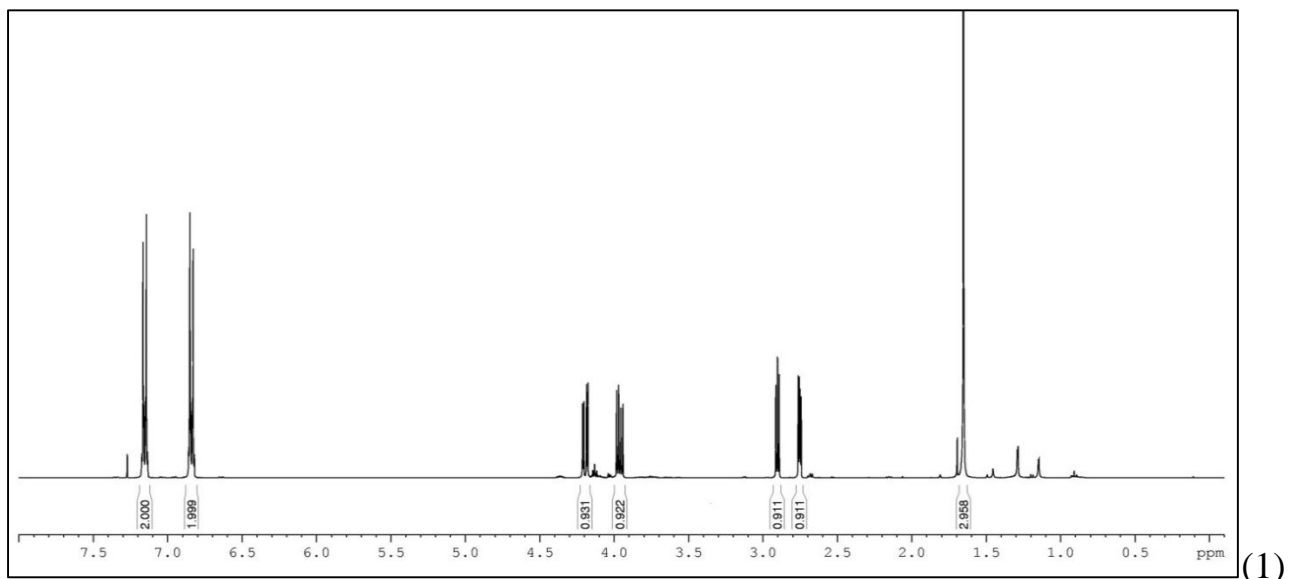


Рис. 5 ^1H ЯМР – спектр ЕД-24 (1), Олігомеру-І (2) і Олігомеру-ІІІ (3)

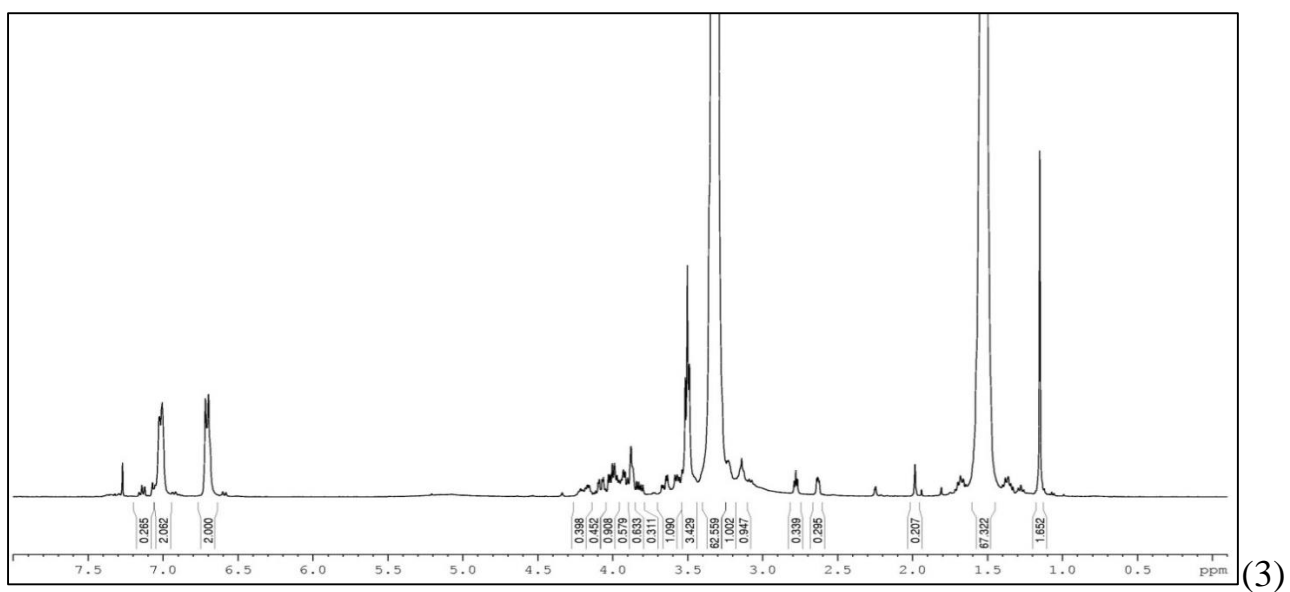
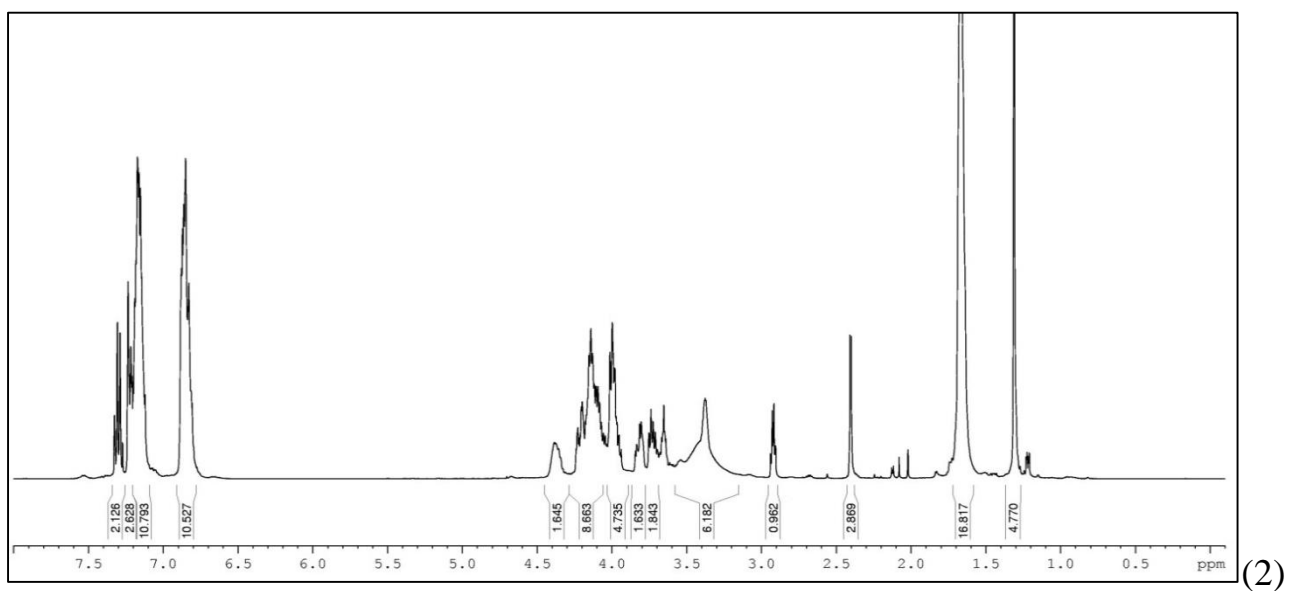
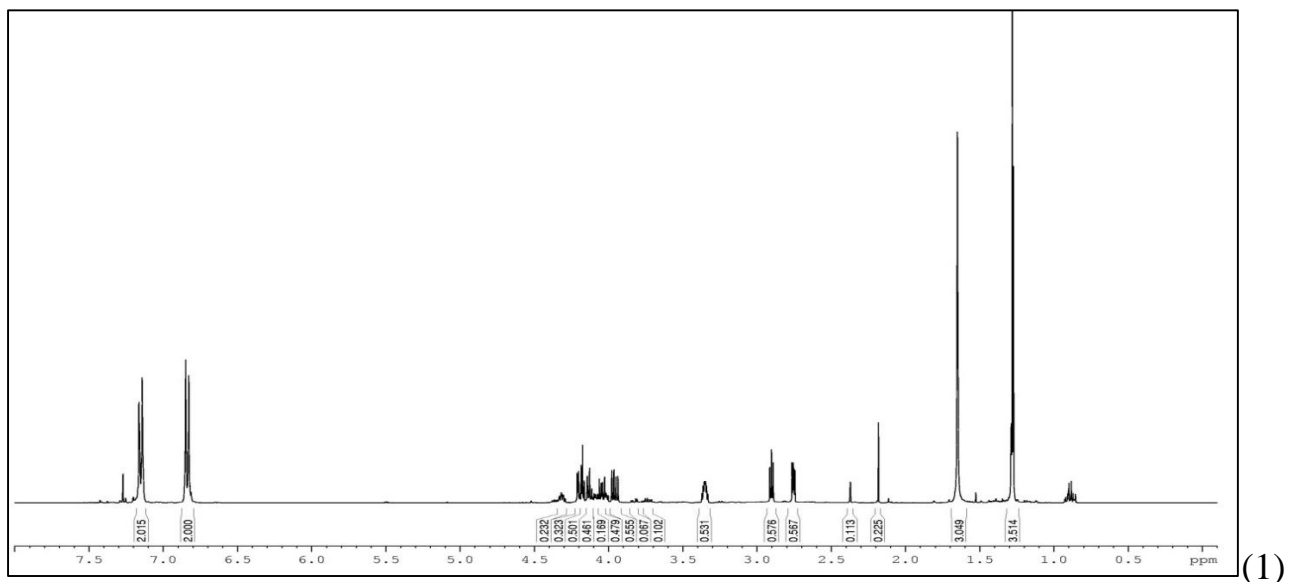


Рис. 6 ^1H ЯМР – спектр ПО (1), Олігомеру-V (2) і Олігомеру-VI (3)

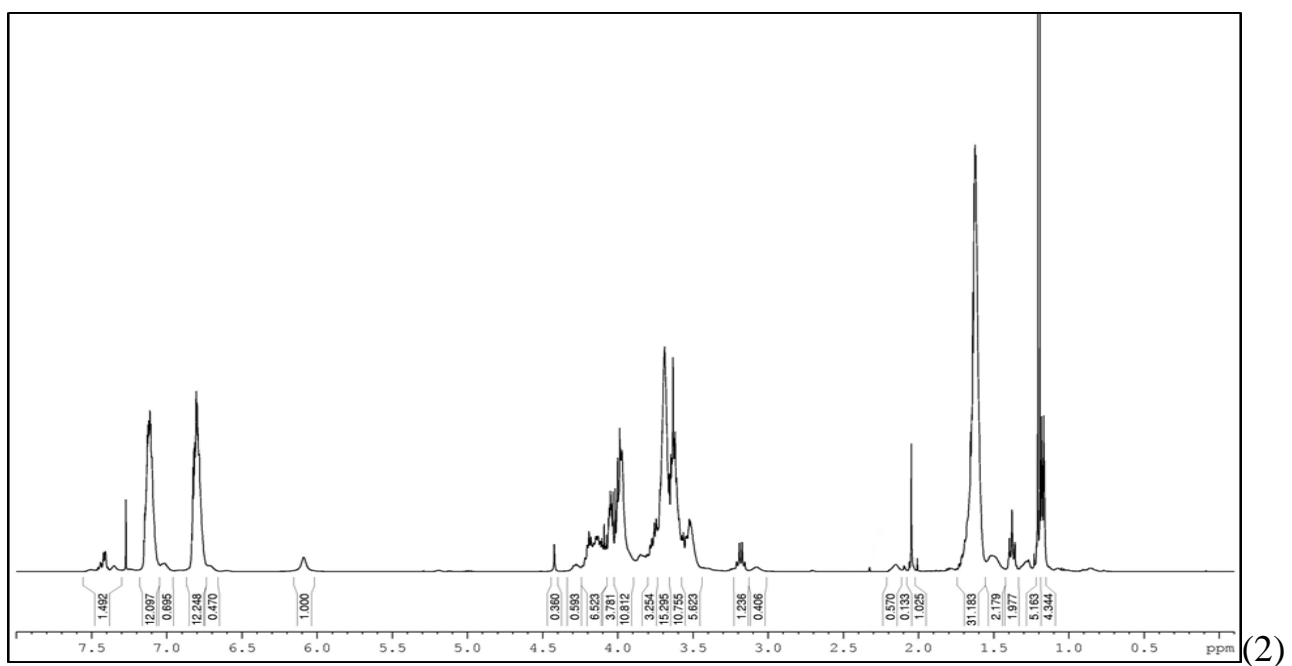
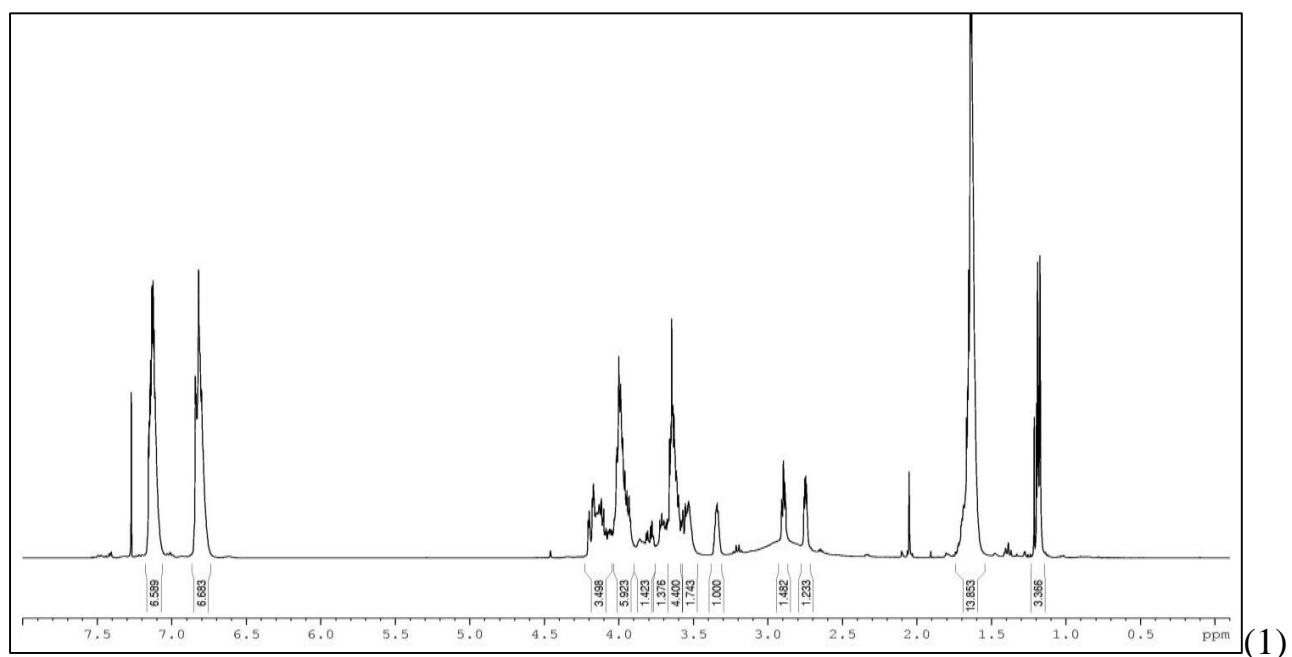


Рис. 7 ^1H ЯМР – спектр Олігомеру-I (1) і Олігомеру-VII (2)

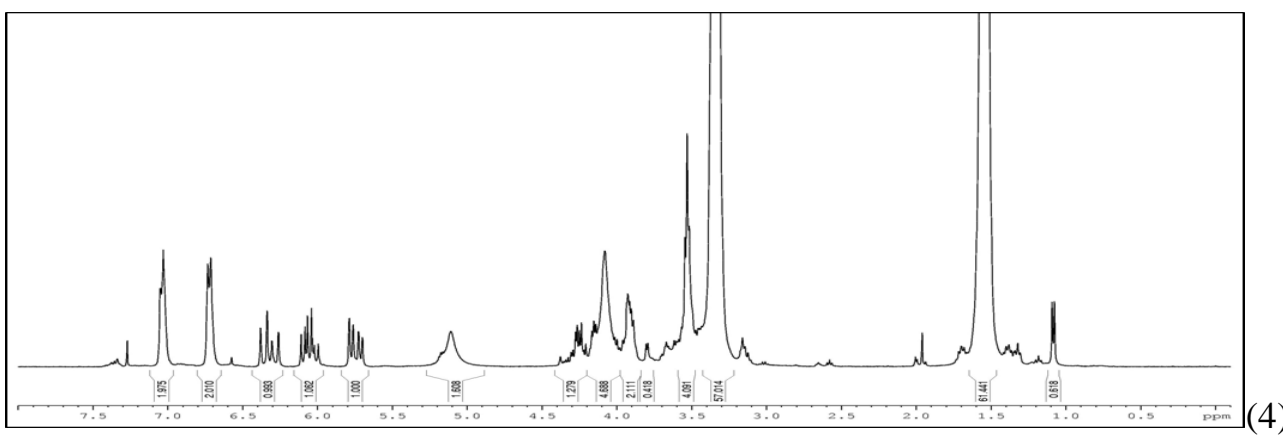
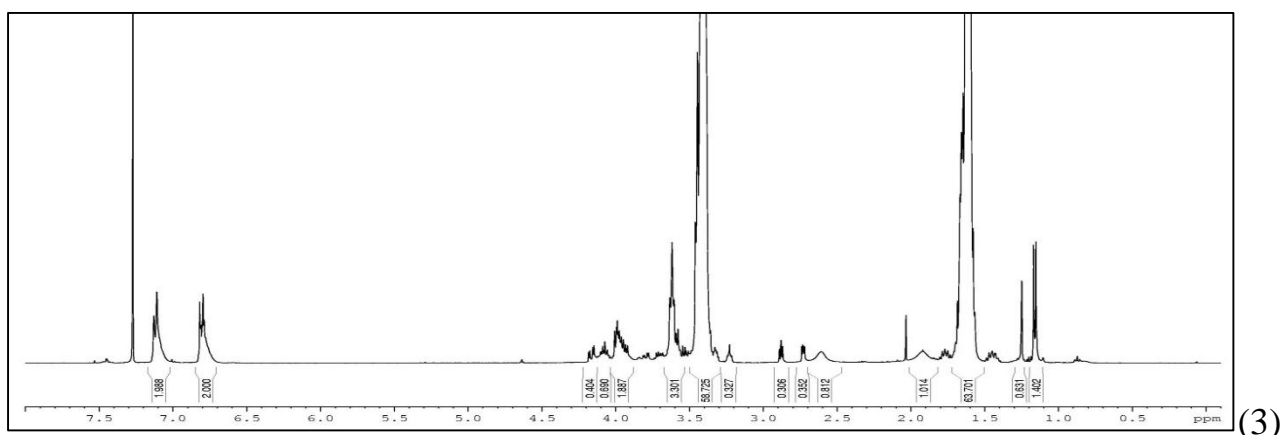
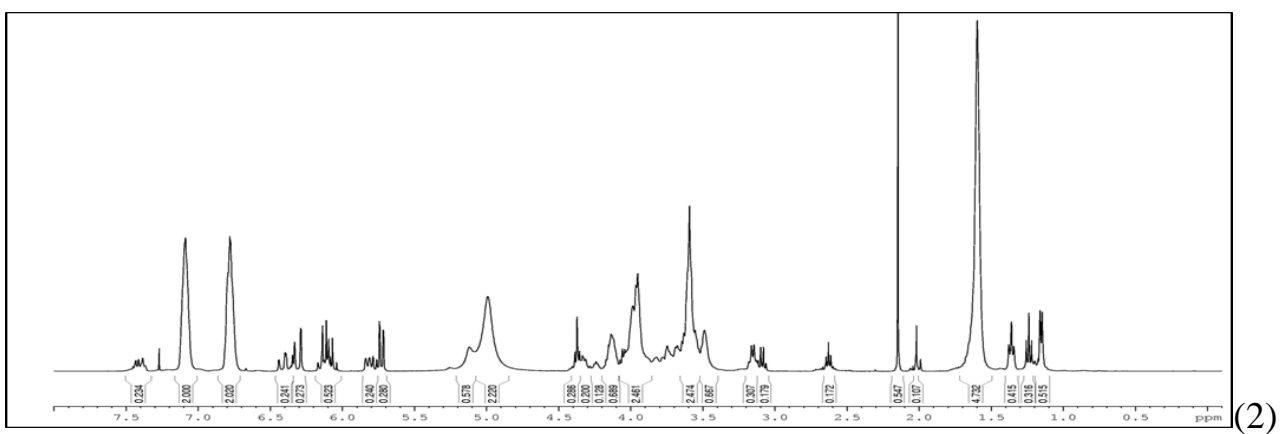
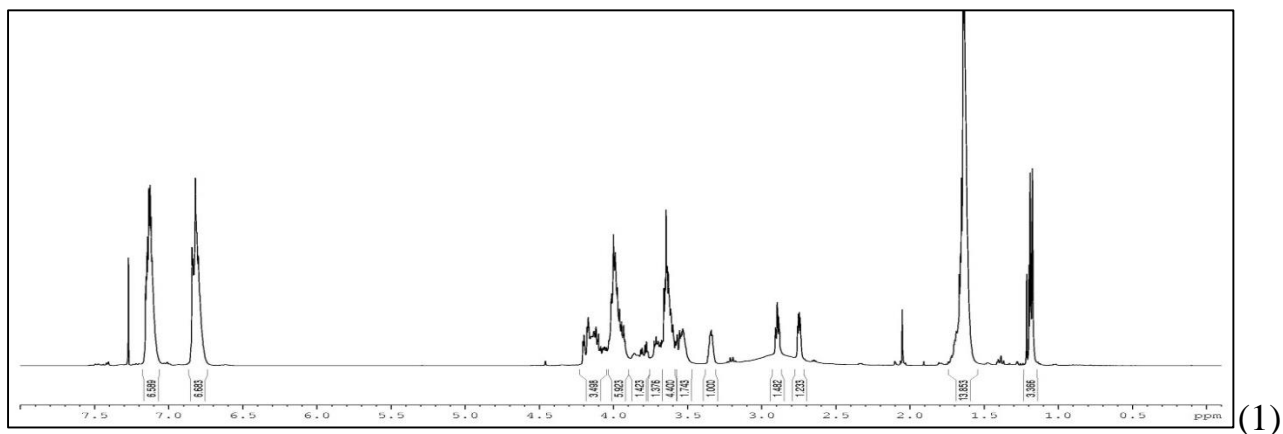


Рис. 8 ^1H ЯМР – спектр Олігомерів: I (1), VII (2), III (3) і IX (4)

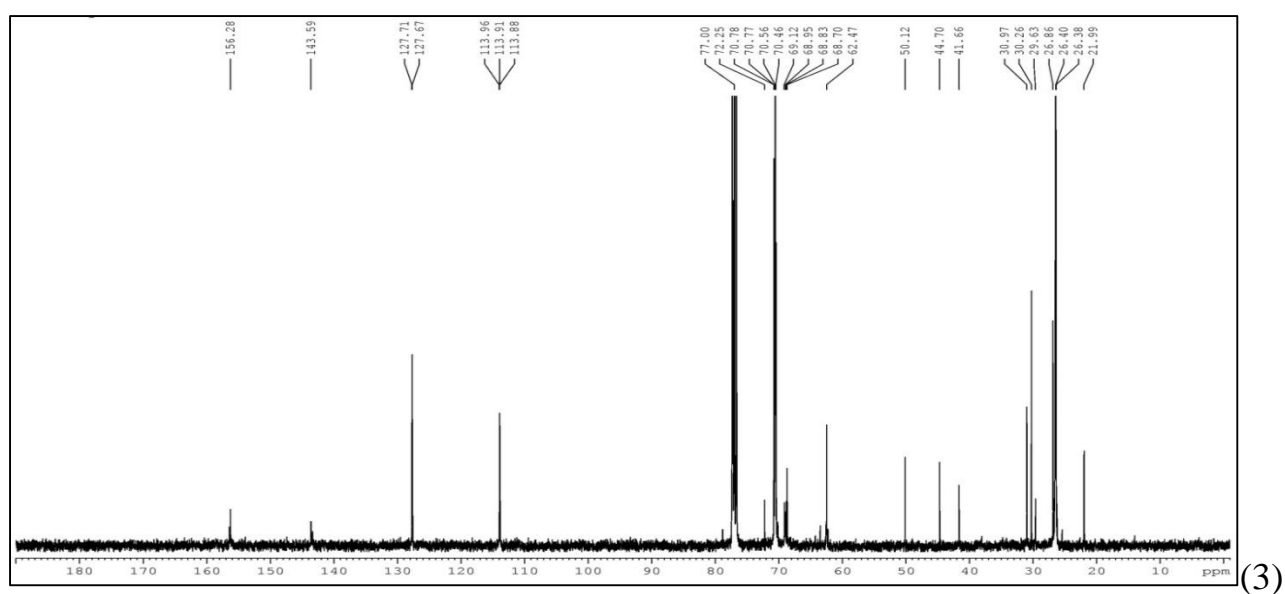
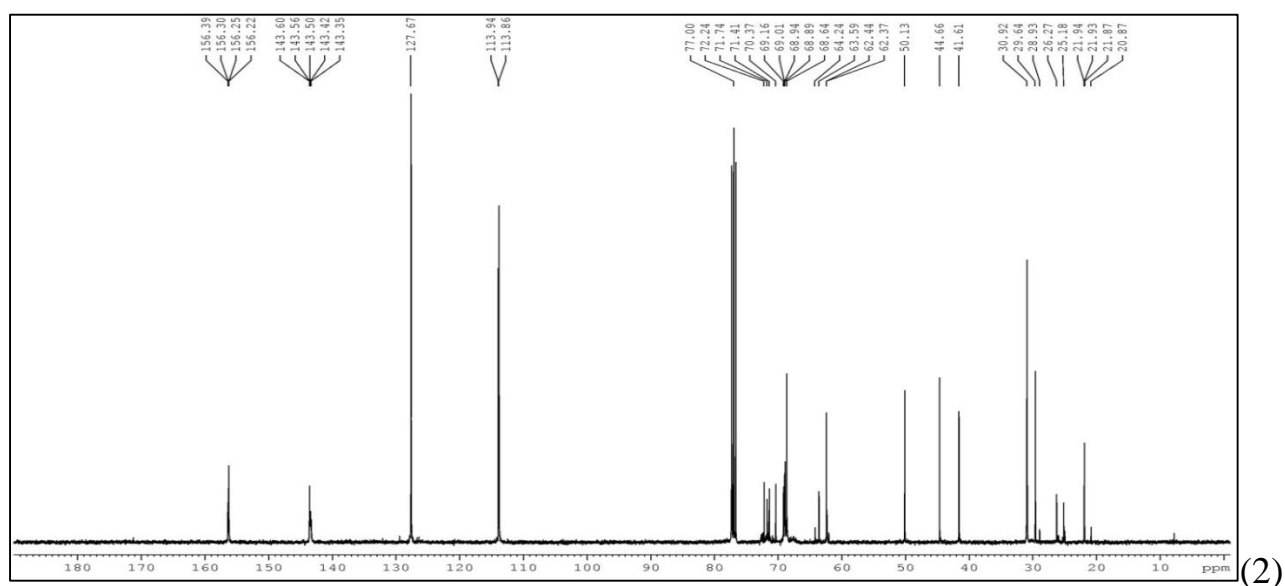
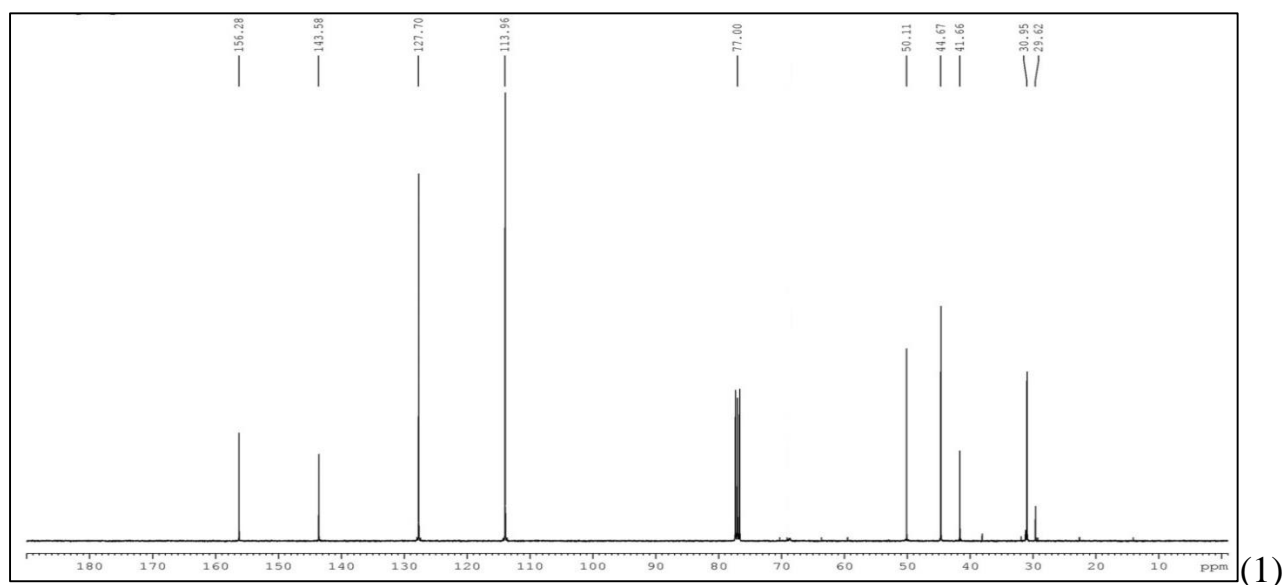


Рис. 9 ^{13}C ЯМР-спектр ЕД-24 (1), Олігомеру-І (2) і Олігомеру-ІІІ (3)

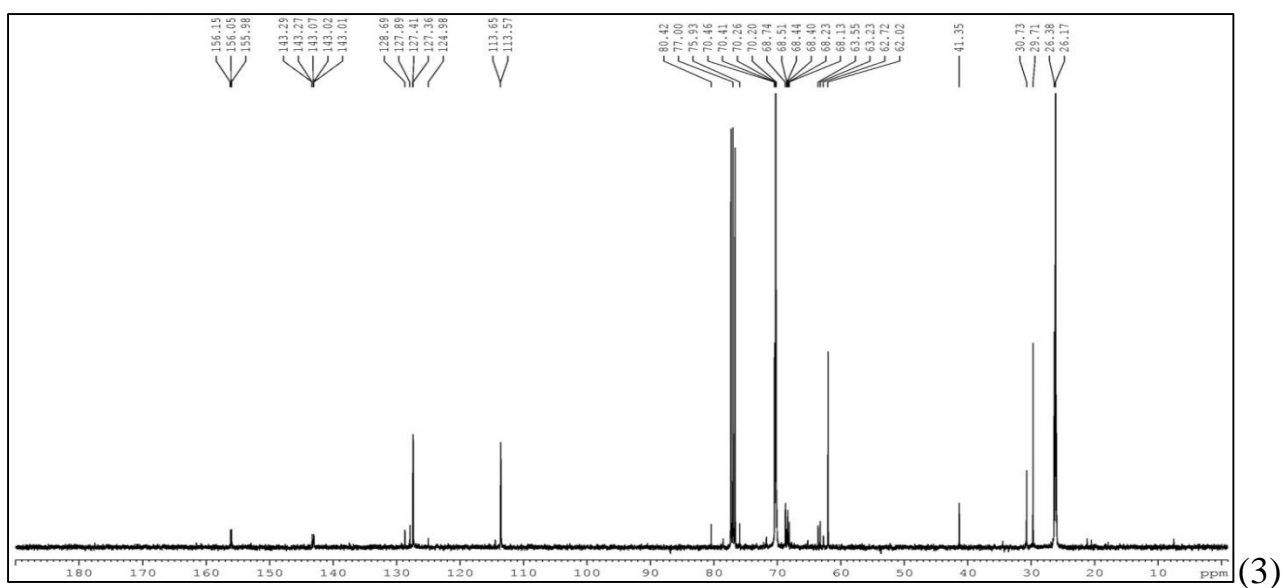
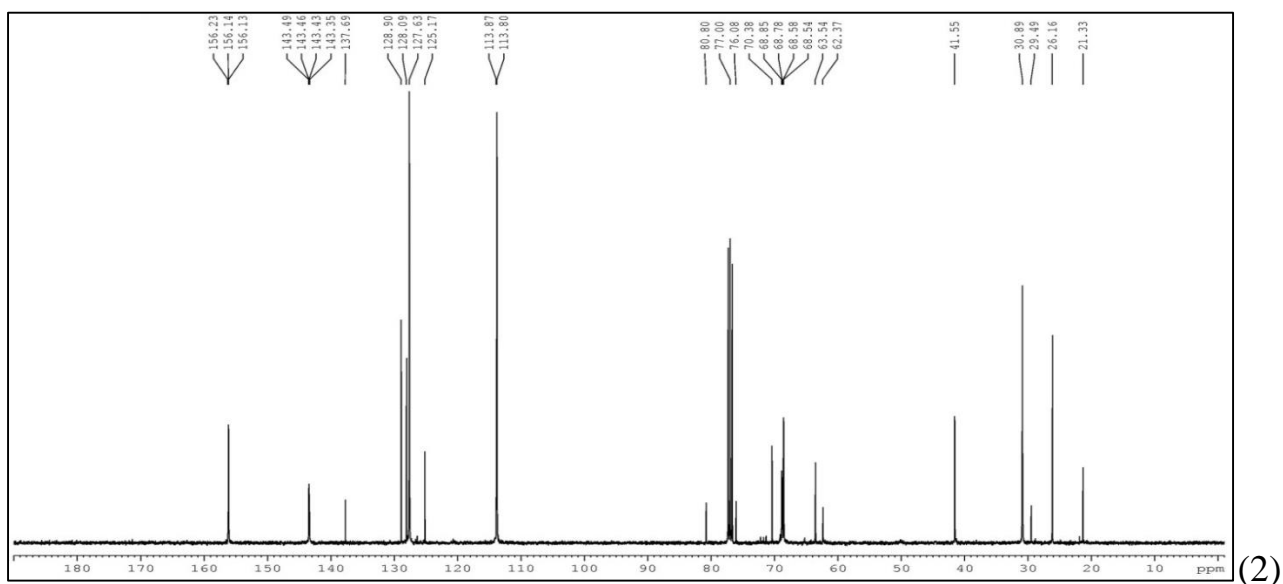
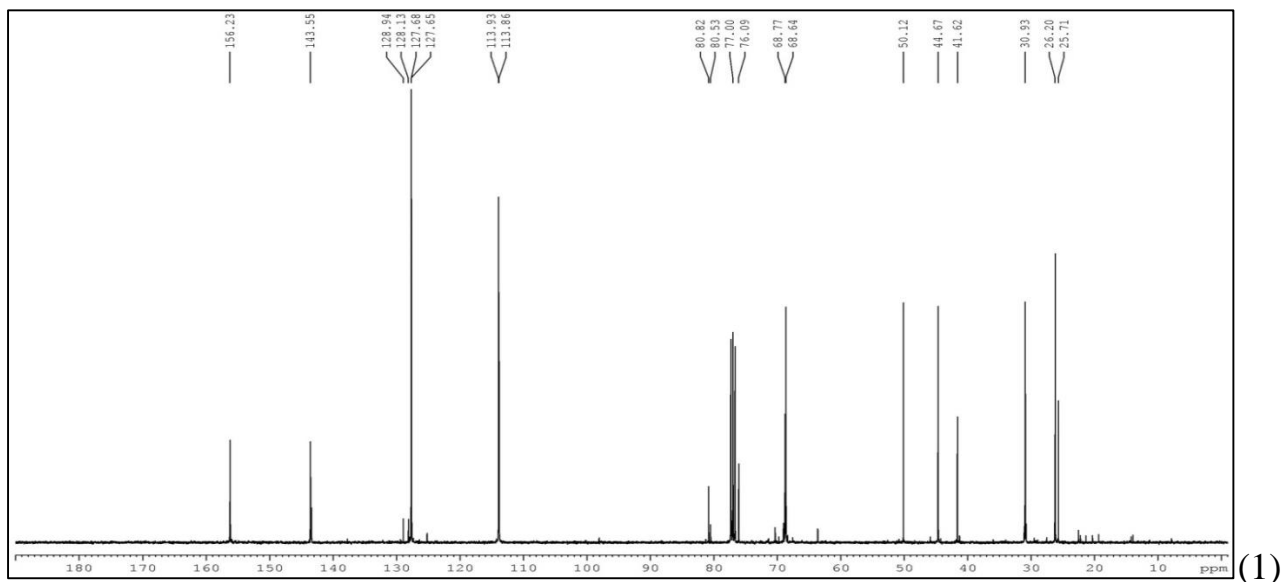


Рис. 10 ^{13}C ЯМР-спектр ПО (1), Олігомеру-V (2) і Олігомеру-VI (3)

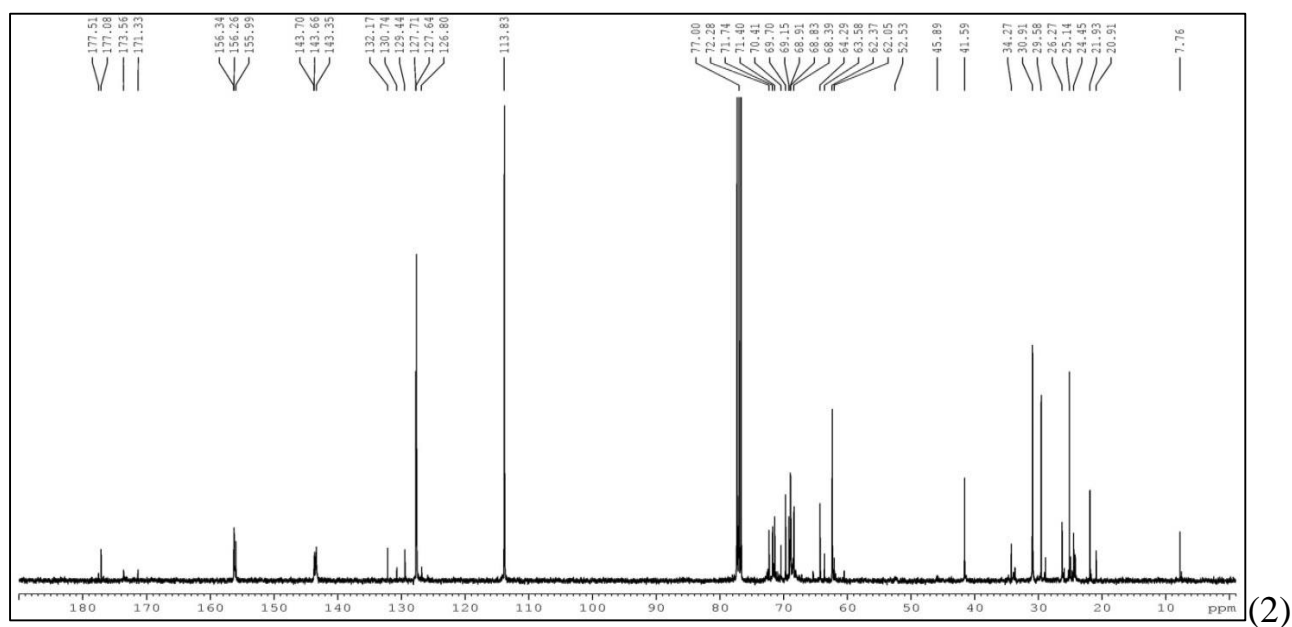
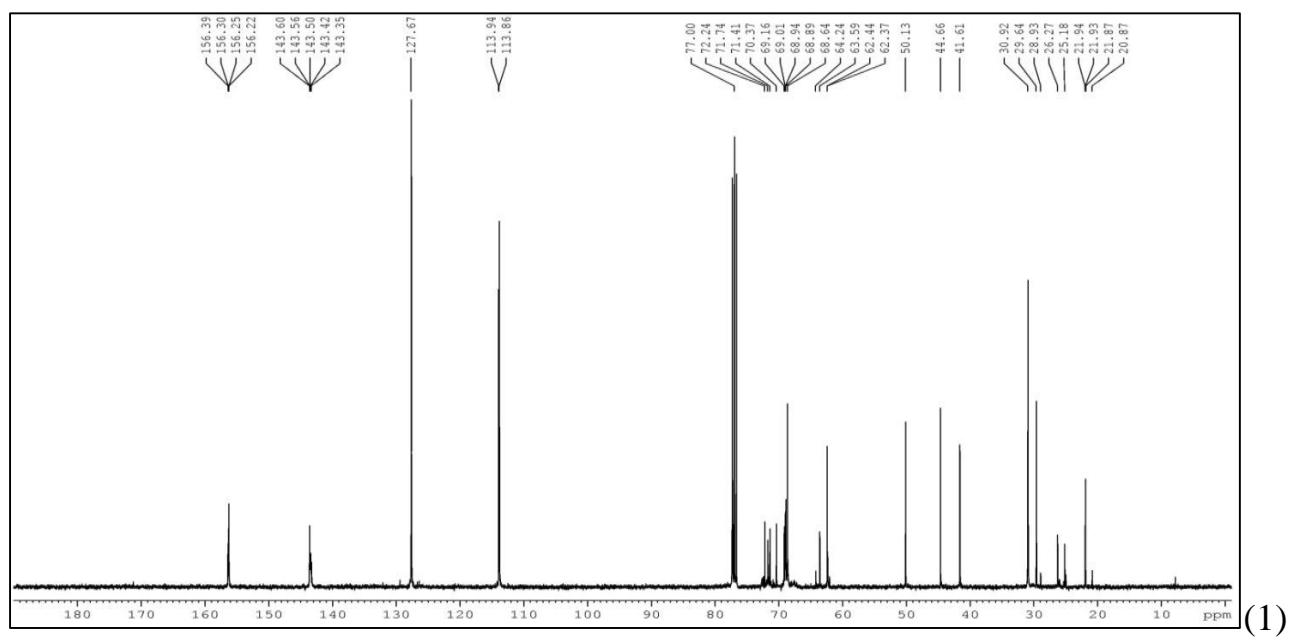


Рис. 11 ^{13}C ЯМР–спектр Олігомеру-I (1) і Олігомеру-VII (2)

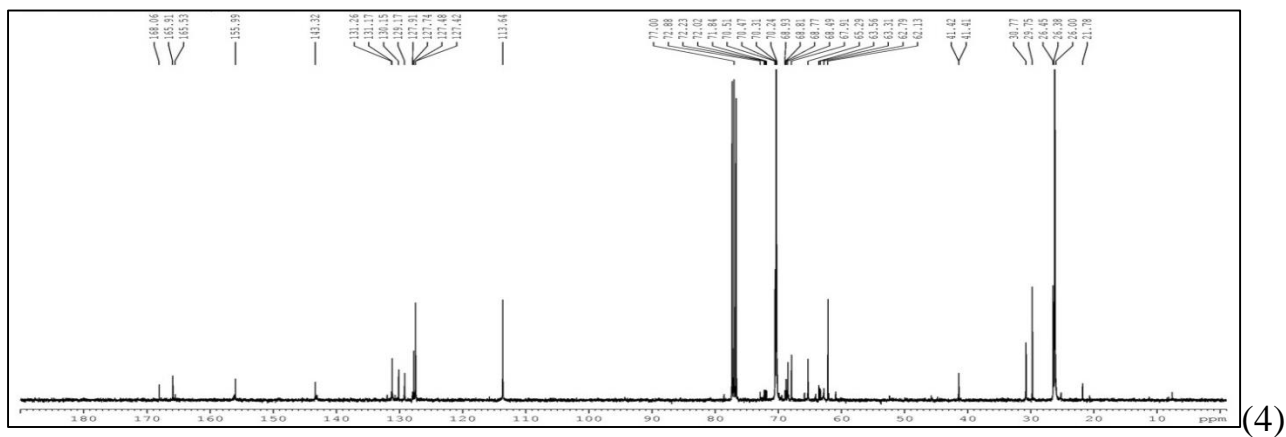
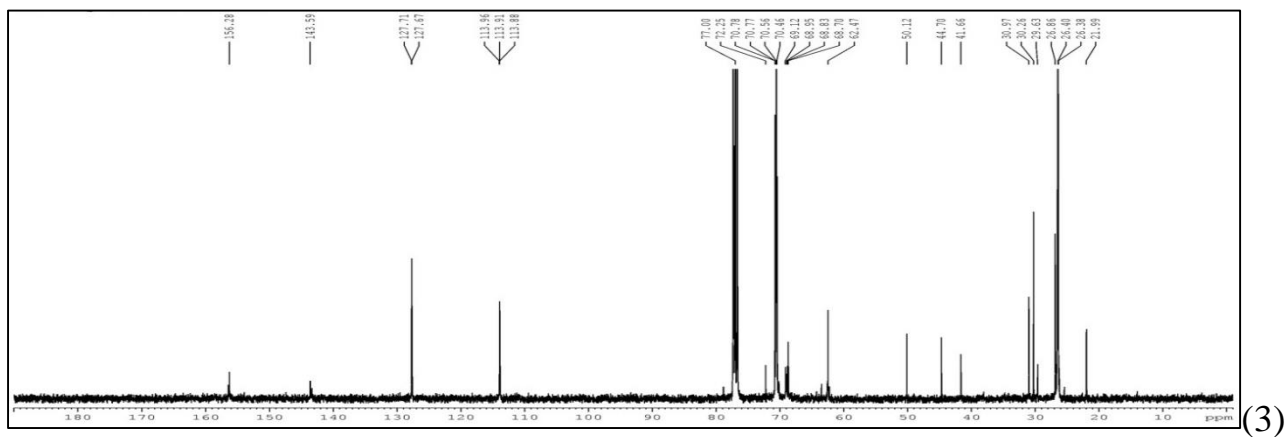
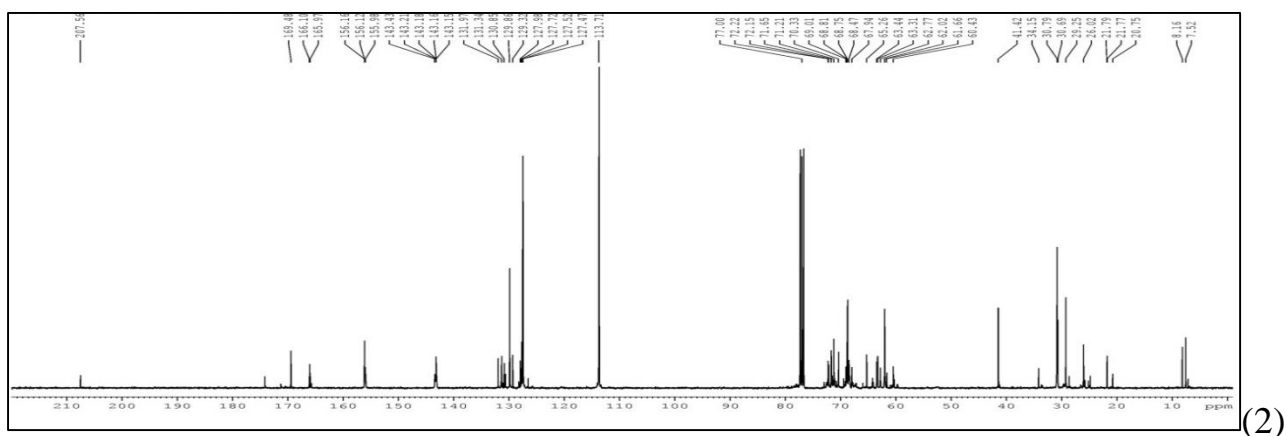
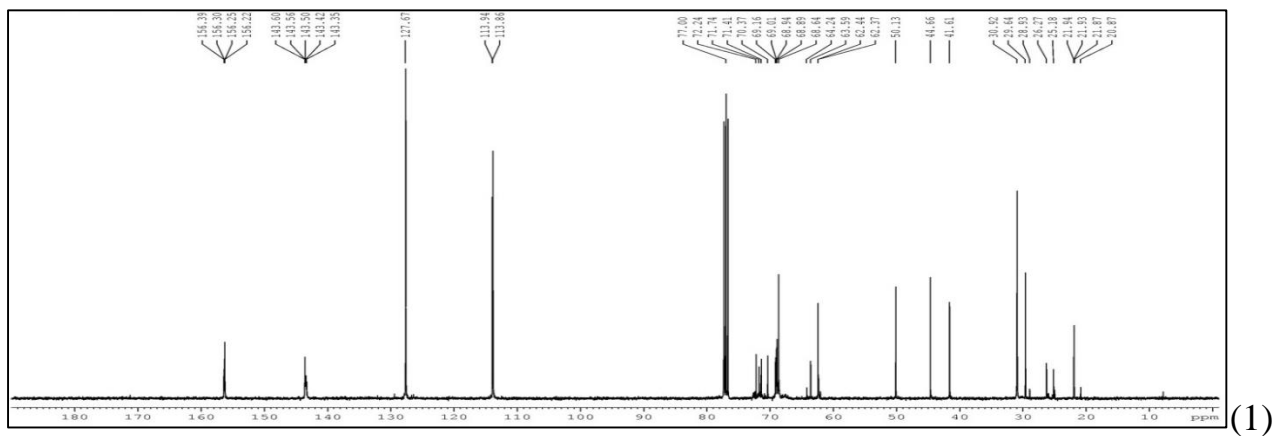


Рис. 12 ^{13}C ЯМР–спектр Олігомерів I (1), VII (2), III (3) і IX (4)

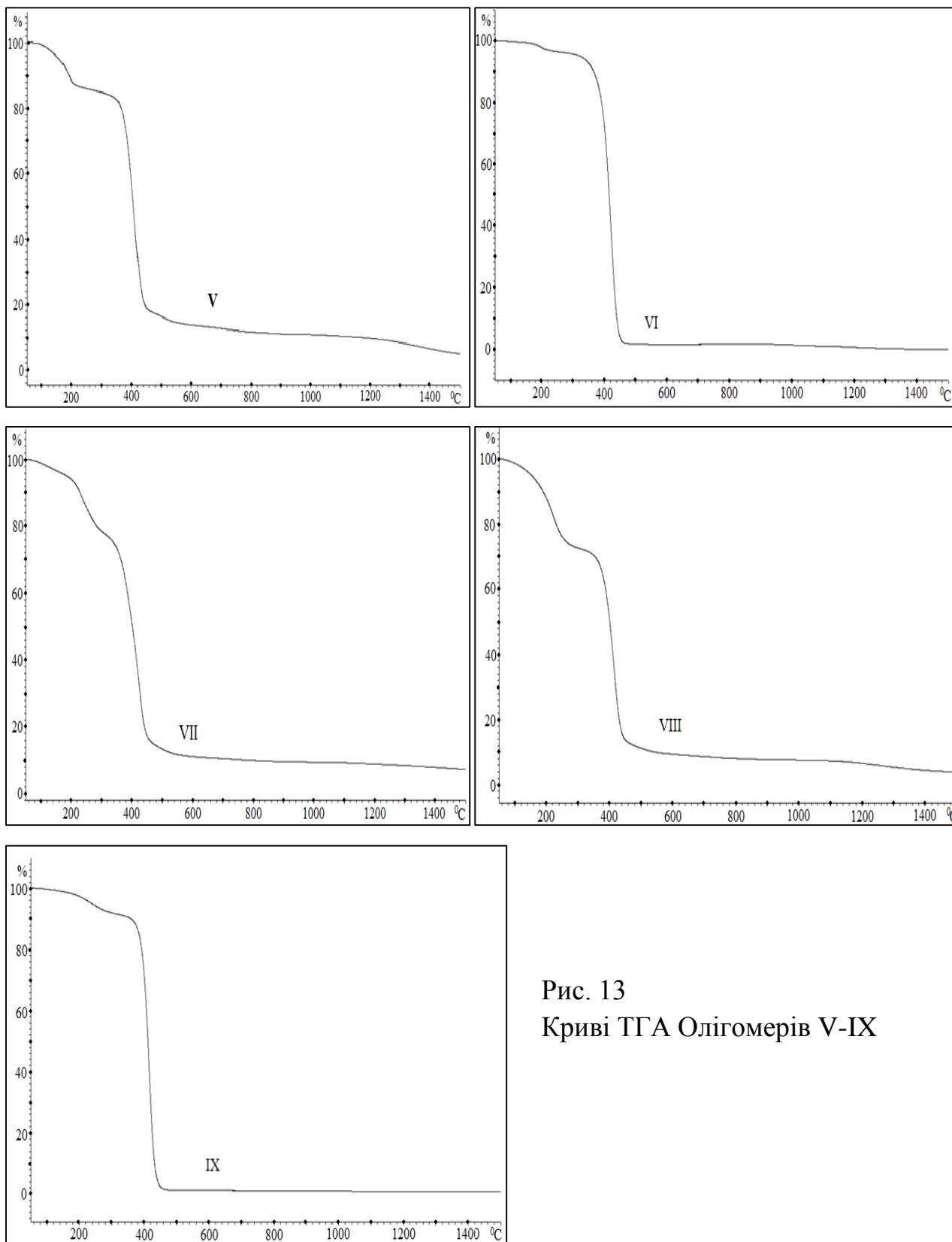


Рис. 13
Криві ТГА Олігомерів V-IX