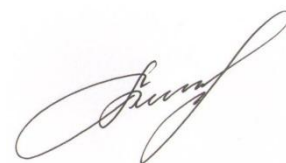


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

БАШТА БОГДАНА БОГДАНІВНА



УДК 678.67+66.091.3

**ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ КАРБОКСИЛВМІСНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ
ЕПОКСИДНИМИ СПОЛУКАМИ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис.

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

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

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор
Солтис Михайло Миколайович,
Львівський національний університет імені І. Франка,
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, м. Львів;

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Куцевол Наталія Володимирівна,
Київський національний університет імені Т. Шевченка,
провідний науковий співробітник кафедри хімії
високомолекулярних сполук, м. Київ.

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

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

Автореферат розісланий 2015 р.

*Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.01 д. х. н., доцент*

Будішевська О. Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність досліджень. Одним з напрямків покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі полімерних матеріалів є їх формування із різних за природою високомолекулярних сполук. Причому, позитивний ефект можна досягти, якщо всі компоненти полімерної суміші будуть зв'язані між собою в єдину тривимірну сітку. Утворення просторово-зшитої структури можна досягти використанням як компонентів полімерної суміші сполук, що містять у своїй структурі функційні групи, здатні при формуванні виробу реагувати між собою. Іншим напрямком отримання зшитих структур є введення в суміш олігомерних продуктів, які мають різні за природою функційні групи. Роль такого олігомеру полягає в тому, що він з однієї сторони є зв'язуючою речовиною між компонентами суміші, а з іншого боку, завдяки своїй структурі, може впливати на фізико-механічні та інші властивості готового виробу. В останні роки як такі олігомери саме епоксидні сполуки знаходять застосування при створенні захисних покриттів, компаундів, тощо. Відомі олігомери, на основі епоксидних смол, містять у своїй структурі пероксидні групи або ненасичені подвійні зв'язки та епоксидні й гідроксильні групи. Це дає змогу використовувати їх у процесах формування на основі епокси-олігомерних сумішей захисних плівок та покриттів або слугувати активними компонентами різноманітних полімерних сумішей. Введенням в полімерну суміш вищезазначених сполук не тільки покращують експлуатаційні властивості виробів на основі полімерів, але й роблять сумісними різні за природою полімери з утворенням єдиної тривимірної сітки.

На підставі цього можна припустити, що дослідження, пов'язані зі створенням на основі епоксидних сполук нових олігомерів, є актуальними. Особливо це стосується сполук, які мають структуру епоксидної смоли та містять вільні карбоксильні, естерні, гідроксильні, пероксидні та інші функційні групи. Така структура олігомерів сприятиме формуванню просторово-зшитих структур у полімерній суміші внаслідок реакцій конденсації та радикальної полімеризації.

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

Мета та завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є синтез на основі епоксидних смол функційних карбоксилвмісних олігоестерів, вивчення їхніх властивостей та встановлення способів їхнього практичного застосування.

Для досягнення мети необхідно:

- вивчити основні кінетичні закономірності синтезу на основі епоксидних смол карбоксилвмісних олігоестерів з функційними групами у присутності різних каталізаторів;

- синтезувати карбоксилвмісні олігоестери, які містять у своїй структурі карбоксильні і гідроксильні, а також перестерну й епоксидну групи або пероксидний фрагмент; а також олігоестери з карбоксильною та епоксидною або пероксидною групами;
- підтвердити структуру синтезованих олігоестерів хімічними та спектроскопічними методами досліджень;
- вивчити термічну стійкість синтезованих олігоестерів;
- вивчити синтезовані олігоестери в процесах структурування епокси-олігомерних сумішей та встановити хімізм процесу формування просторово-зшитих структур за участю синтезованих олігоестерів;
- встановити можливість використання синтезованих олігоестерів при одержанні захисних покриттів та бітум-полімерних сумішей.

Об'єкт досліджень. Процеси хімічної модифікації карбоксилвмісних олігоестерів епоксидами, структурування епокси-олігомерних сумішей.

Предмет досліджень. Функційні олігоестери, які містять у своїй структурі карбоксильні і гідроксильні, а також перестерну й епоксидну групи або пероксидний фрагмент на основі епоксидних сполук та (або) сполук на основі піромелітового діангідриду, а також олігоестери з карбоксильною та епоксидною або пероксидною групами на основі епоксидних сполук та двохосновних карбонових кислот та їхні властивості.

Методи дослідження. Кінетичні дослідження синтезу, визначення молекулярної маси криоскопічним та ізопієстичним методами, ІЧ та ЯМР спектроскопічні методи дослідження будови синтезованих сполук, ІЧ спектроскопічні методи дослідження полімерних сумішей в процесі їхнього структурування, термогравіметричні методи дослідження синтезованих сполук, полімерних плівок на їхній основі та полівінілхлоридних сумішей, визначення твердості за маятниковим приладом М-3, визначення вмісту гель-фракції, міцності на згин та удар за ШГ і У-1А відповідно, визначення в'язкісно-еластичних властивостей та адгезії для одержаних полімерних плівок, визначення температури розм'якшення, дуктильності, penetрації та адгезії бітум-полімерних сумішей.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше, з використанням олігоестерів на основі піромелітового діангідриду та епоксидних смол з використанням як каталізатора бензилтриетиламоній хлориду, синтезовані нові функційні олігоестери, молекули яких містять карбоксильні і гідроксильні, а також перестерну й епоксидну групи або пероксидний фрагмент.

Вперше на основі епоксидних смол або пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 встановлено закономірності реакції хімічного модифікування їх двохосновними кислотами аліфатичного та ароматичного типів та синтезовано олігоестери з карбоксильною та епоксидною або пероксидною групами.

Встановлено хімізм процесу формування тривимірних плівок на основі епоксидної смоли ЕД-20, олігоестеракрилату ТГМ-3 та синтезованих олігоестерів з карбоксильною, гідроксильною та епоксидною або пероксидною групами в присутності поліетиленполіаміну, у відповідності до якого досліджено, що в процесі нагрівання відбувається додаткове зшивання компонентів суміші внаслідок

взаємодії карбоксильних груп синтезованих олігоестерів з гідроксильними групами зшитої структури.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено методи синтезу на основі карбоксилвмісних сполук та епоксидних смол багатофункційних олігоестерів, які містять у своїй структурі різні за природою функційні групи, а саме: карбоксильні, епоксидні, перестерні, пероксидні та вторинні гідроксильні. На основі синтезованих олігоестерів створено нові епокси-олігомерні суміші, які можна використовувати як захисні покриття з покращеними фізико-механічними властивостями. З використанням олігоестеру, синтезованого на основі епоксидної смоли ЕД-20 та адипінової кислоти, створено бітум-полімерну суміш, яка у порівнянні з вихідним бітумом, характеризується практично удвічі вищим показником адгезії до неметалічних поверхонь.

Особистий внесок співзучака. Полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, аналізі та обробленні отриманих експериментальних результатів, формулюванні основних теоретичних положень та висновків дисертаційної роботи. ІЧ спектроскопічні дослідження в процесі структурування епокси-олігомерних сумішей за участю синтезованих олігоестерів проведено спільно з канд. наук Пьотром Брудзьяком на кафедрі аналітичної хімії (Гданська політехніка, Польща). Термогравіметричні дослідження синтезованих та вихідних олігомерів, а також полімерних плівок та полівінілхлоридних сумішей проведено на кафедрі матеріалознавства та інженерії і фізики під керівництвом проф. Вітольда Бростова (Університет Північного Техасу, США). ЯМР спектроскопічні дослідження виконані під керівництвом канд. наук Марти Плонської в Університеті в Бялимстоку (Бялисток, Польща).

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на: 69 студентській науково-технічній конференції (м. Львів, 2011), VII відкритій конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС-2012” (м. Київ, 2012), VII та VIII Polish-Ukrainian Conferences Polymer of Special Application (Radom, Poland 2012 і м. Буковель, Україна, 2014), Міжнародній науковій конференції „Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (Львів, 2012), X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2012), VI та VII науково-технічних конференціях „Поступ в нафтопереробній і нафтохімічній промисловості України” (м. Львів, 2012, 2014), VIII Міжнародній науково-практичній конференції „Розвиток наукових досліджень” (м. Полтава, 2012), POLYCHAR 21: World Forum on Advanced Materials (Gwangju, Republic of Korea, 2013), VIII науковій конференції „Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2013), 3^d International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials (ICSP&AM) (Tbilisi, Georgia, 2013), Chemia – przyszłość zaczyna się dziś: Ogólnopolskie Studenckie Mikrosymposium Chemików (Białystok, Poland, 2013), XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (м. Київ, 2013), Advance in Plastics Technology, APT'13: 10th International conference (Sosnowiec, Poland, 2013).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 6 статтях у фахових журналах, 3 з яких опубліковані у виданні, включеному до наукометричних баз, та 15 тезах доповідей на наукових та науково-технічних конференціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (187 найменувань на 21 сторінці). Матеріали роботи викладені на 187 сторінках, містять 74 рисунки і 46 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ роботи присвячено обґрунтуванню актуальності теми дисертаційної роботи, поставлено мету та визначено завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети. Висвітлено наукову новизну та практичне значення проведених досліджень та одержаних результатів. Викладено відомості щодо апробації та опублікування результатів досліджень.

У **першому розділі** проведено огляд джерел літератури, присвячений останнім досягненням в галузі хімічного модифікування епоксидних смол. Особливу увагу зосереджено на аналізі літератури, що стосується модифікування епоксидних сполук кислотами. На підставі відомих раніше робіт у даному напрямку знаходимо, що вони висвітлюють, у переважній більшості, модифікування епоксидних сполук кислотами на стадії формування виробу або полімерної суміші, але відсутні дані літератури, що описують можливість синтезу та виділення модифікованої сполуки як окремого продукту. На підставі проведеного аналізу джерел літератури сформувано мету та завдання досліджень.

Другий розділ присвячений методикам: проведення кінетичних досліджень реакцій взаємодії карбоксилвмісних олігоестерів та двохосновних карбонових кислот з епоксидними сполуками; синтезу багатофункційних олігомерів на їхній основі; аналізу та досліджень синтезованих реакційноздатних олігомерів; створення різноманітних полімерних сумішей та їхнього аналізу. Для синтезу карбоксилвмісних олігоестерів як вихідні речовини використовували сполуки, які містять карбоксильні та епоксидні групи. Карбоксилвмісний перестерний олігоестер (КОПЕ) – продукт синтезований на основі піромелітового діангідриду (ПМДА), поліетиленгіколю (ПЕГ-11) та гідропероксиду трет-бутилу. Для нього знайдено: M_n 902 г/моль, вміст карбоксильних груп 20,3 %, вміст активного кисню $[O]_{\text{акт.}}$ 2,3 %. Карбоксилвмісний олігоестер (КОС) – продукт синтезований на основі піромелітового діангідриду (ПМДА), поліетиленгіколю (ПЕГ-510) та н-бутилового спирту. Двохосновні карбонові кислоти: *алифатичні* – щавлева (ЩК), малінова, бурштинова (МОК), адипінова (АК), себацинова (СК), малеїнова (МЕК); *ароматичні* – терафталева (ТК), ізофталева (ІК). Дигліциділовий етер дифенілолпропану (ДГЕДФП) з епоксидним числом (е. ч.) 24,0 %. Епоксидна смола ЕД-24 з M_n 340 г/ моль та е. ч. 24,0 %. Епоксидна смола ЕД-20 з M_n 430 г/ моль, е. ч. 20,0 %. Олігомер (ПО) – пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-24 з M_n 420 г/моль, е. ч. 9,0 % та $[O]_{\text{акт.}}$ 2,9 %. Як каталізатори використовували: 18-краун-6, $ZnCl_2$, 1,4-діазобіцикло [2,2,2] октан (ДАБКО), бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ) та каталітичну суміш 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 моль відповідно, N, N-диметиламінопіридин (ДМАП), триетиламін (ТЕА) та КОН.

Для приготування епокси-олігомерних сумішей використовували ЕД-20, олігоестеракрилат ТГМ-3 з M_n 280 г/моль та затвердник поліетиленполіамін (ПЕПА).

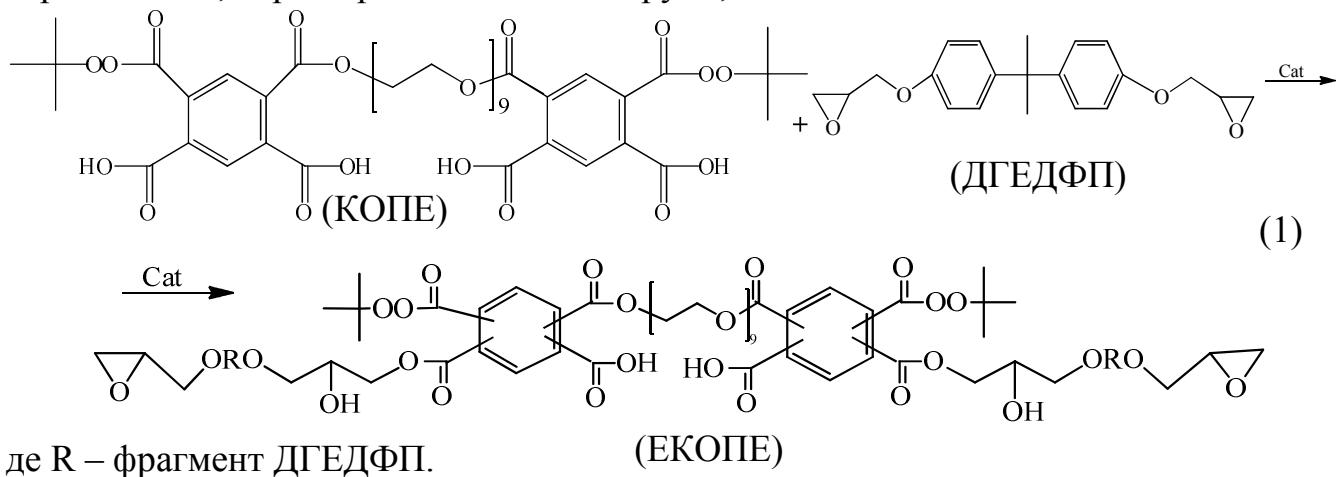
У **третьому розділі** наведено результати досліджень з розроблення методик синтезу багатофункційних олігомерних продуктів.

У **четвертому розділі** наведено ІЧ та ЯМР спектроскопічні дослідження синтезованих олігомерних продуктів та встановлено їхню термічну стабільність. Досліджено структуруючі властивості синтезованих багатофункційних олігоестерів. Вивчено хімізм формування просторово-зшитих структур епокси-олігомерних сумішей на основі синтезованих олігоестерів.

П'ятий розділ містить дослідження щодо застосування функційних олігоестерів у процесах формування виробів за участю синтезованих продуктів.

ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ТА СИНТЕЗ КАРБОКСИЛВМІСНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СПОЛУК

Синтез карбоксилвмісного перестерного олігоестеру з епоксидними групами (ЕКОПЕ). Реакцію одержання олігоестеру, що містить у своїй структурі карбоксильні, перестерні та епоксидні групи, схематично можна подати так:



З метою розроблення методики синтезу ЕКОПЕ вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин та температури на швидкість перебігу реакції між КОПЕ та ДГЕДФП внаслідок зміни концентрації карбоксильних груп у реакційній суміші. Як каталізатор реакції (1) вивчали: 18-краун-6, $ZnCl_2$, ДАБКО, БТЕАХ та каталітичну суміш 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 моль відповідно. Як реакційне середовище використовували ізопропіловий спирт. За проведеними експериментальними дослідженнями розраховано ефективні константи швидкості реакції (табл. 1).

Інтерпретація отриманих результатів в координатах Арреніуса дала змогу визначити ефективну енергію активації реакції між КОПЕ та ДГЕДФП, що становить $26,4 \pm 0,7$ кДж/моль при використанні як каталізатор БТЕАХ.

Виходячи зі структури КОПЕ та одержаних експериментальних даних (табл. 1)

для синтезу вибрано: температура – 323 К; каталізатор – БТЕАХ у вигляді 60 %-го водного розчину; кількість БТЕАХ – 30 % мольних на г-екв. епоксидної групи; співвідношення КОПЕ:ДГЕДФП – 1:2 відповідно; тривалість синтезу, що забезпечує

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості реакції взаємодії КОПЕ і ДГЕДФП

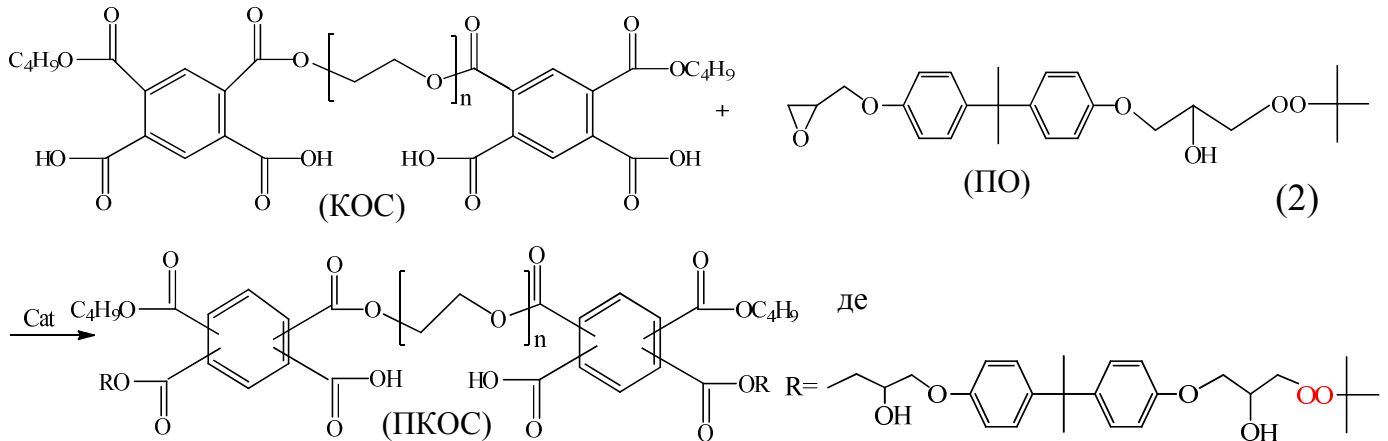
КОПЕ: ДГДФП, моль	Каталізатор та його кількість, % мольн. на г-екв. епоксидної групи	Т, К	$K_{\text{эф.}} \cdot 10^4$, л/моль·с	R^2
1:2	ДАБКО, 5	323	реакція не протікає	–
1:2	ДАБКО, 20	323	висадження продукту	–
1:2	18-Краун-6, 20	323	реакція не протікає	–
1:2	ZnCl ₂ , 20	323	реакція не протікає	–
1:2	18-Краун-6+ZnCl ₂ , 10	323	реакція не протікає	–
1:2	18-Краун-6+ZnCl ₂ , 20	323	7,0±0,39	0,9297
1:2	БТЕАХ, 10	323	реакція не протікає	–
1:2	БТЕАХ, 20	323	2,10±0,30	0,8892
1:2	БТЕАХ, 25	323	2,90±0,30	0,9596
1:2	БТЕАХ, 30	323	3,30±0,30	0,9780
1:2	БТЕАХ, 35	323	3,80±0,30	0,9606
1:2	БТЕАХ, 40	323	4,40±0,30	0,9296
1:1	БТЕАХ, 30	323	1,30±0,29	0,9426
1:4	БТЕАХ, 30	323	5,30±0,29	0,9685
1:6	БТЕАХ, 30	323	6,70±0,29	0,9690
1:2	БТЕАХ, 30	313	2,80±0,29	0,9756
1:2	БТЕАХ, 30	333	5,30±0,29	0,9846

Примітки: 18-краун-6 використовували у вигляді 25%-го водного розчину, ZnCl₂ – у вигляді 20 %-го водного розчину, БТЕАХ у вигляді 60 %-го водного розчину. R^2 – величина вірогідності апроксимації на діаграмі.

зменшення в реакційній масі карбоксильних і епоксидних груп наполовину, становить 3-4 години. Синтезований ЕКОПЕ характеризувався Mn 1800 г/моль, вмістом карбоксильних груп 3,6 %, е.ч. 5,2 %, [O]_{акт.} 1,4 %. Вихід продукту становив 83,0 %. Олігоестер ЕКОПЕ являє собою в'язкий продукт, світло-жовтого кольору, розчинний у воді та хлороформі. Структура синтезованого ЕКОПЕ підтверджена за допомогою ІЧ, ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії й функціонального аналізу (визначення вмісту карбоксильних та епоксидних груп, вмісту активного кисню). Присутність епоксидних груп у ЕКОПЕ підтверджено смугою поглинання в ІЧ спектрі при 912 см⁻¹, сигналами протонів при 2,63 і 3,30 м. ч. в ¹H ЯМР спектрі та 46 м. ч. в ¹³C ЯМР спектрі; поява вторинних гідроксильних груп та присутність гідроксильних груп в карбоксильній групі приводить до зміщення смуги поглинання такої групи в ІЧ спектрі, яку знайдено при 3376 см⁻¹ (для вихідного КОПЕ ця смуга присутня при 3450 см⁻¹); ¹H ЯМР спектром гідроксильна група підтверджена наявними піками при 4,0 м. ч., які при нагріванні до 313 К зміщуються в сторону сильного поля. Водночас

підсилюються смуги поглинання, що відповідають так званому естерному зв'язку при 1732, 1040 cm^{-1} в ІЧ спектрі.

Синтез карбоксильмісного олігоестеру з пероксидними групами (ПКОС). Синтез олігоестеру, що містить карбоксильні та пероксидні групи, фрагмент піромелітового діангідриду й фрагмент епоксидної смоли (ПО) схематично можна подати наступним рівнянням:



За наведеною схемою, утворення ПКОС відбувається внаслідок взаємодії карбоксильних груп КОС з епоксидною групою ПО. Для розроблення методики синтезу ПКОС за реакцією (2) використовували результати попередніх досліджень щодо кінетичних закономірностей взаємодії карбоксильної групи КОПЕ з епоксидною групою ДГЕДФП. Крім цього вивчено вплив температури на протікання реакції (2), зміну концентрації епоксидних та карбоксильних груп реакційної суміші у часі та визначено енергію активації реакції між КОС та ПО з використанням як каталізатора БТЕАХ, яка становить $30,7 \pm 1,4$ кДж/моль.

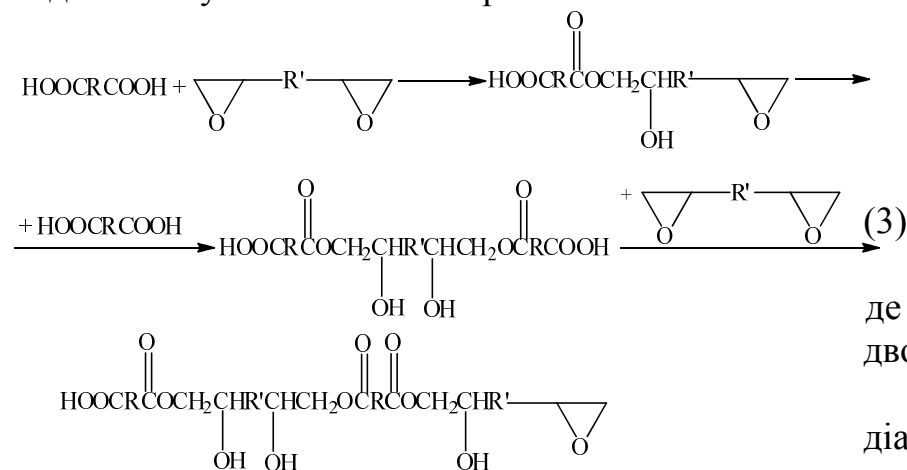
На підставі проведених досліджень для синтезу ПКОС вибрано наступні умови: температура реакції – 323 К; тривалість реакції – 9 годин; співвідношення КОС:ПО рівне 1:2 молів відповідно; каталізатор – БТЕАХ у кількості 30 % мольних на г-екв. епоксидної групи ПО, у вигляді 60 %-го водного розчину; реакційне середовище – ізопропіловий спирт.

Синтезований ПКОС характеризувався M_n 1890 г/моль, вмістом карбоксильних груп 6,5 %, $[O]_{\text{акт.}}$ 1,4 % та практично нульовим значенням ϵ . ч. Вихід продукту становив 89,3 %. ПКОС є в'язким продуктом світло-жовтого кольору, розчинний в ацетоні, діоксані, ізопропіловому спирті, хлороформі та інших органічних розчинниках. Структура синтезованого ПКОС підтверджена за допомогою ІЧ-, ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії й функціонального аналізу (визначення вмісту карбоксильних та епоксидних груп, вмісту активного кисню). Гідроксильні групи у синтезованому продукті підтверджені присутністю смуги поглинання в ІЧ спектрі при 3432 cm^{-1} , про збільшення кількості естерних зв'язків свідчать збільшення інтенсивності смуги поглинання при 1728 , 1248 і 1040 cm^{-1} , присутність у його молекулі пероксидного фрагменту підтверджено гем-диметильними коливаннями $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - групи при 1380 та 1360 cm^{-1} в ІЧ спектрі, яка відноситься до пероксидного фрагменту у молекулі ПО. Крім цього пероксидний фрагмент підтверджений

сигналами протонів в ^1H ЯМР спектрі при 1,20-1,30 м. ч. та сигналами протонів в спектрі ^{13}C при 31-42 м. ч.

ПКОС порівняно з ЕКОПЕ є стабільнішим продуктом, який впродовж року зберігання практично не змінює своєї молекулярної маси та функційних характеристик.

Синтез карбоксилвмісних олігоестерів з епоксидними групами. Для синтезу функційних карбоксилвмісних олігоестерів з епоксидними групами використовували згадані вище двохосновні карбонові кислоти та діанові епоксидні смоли (ЕД-24 та ЕД-20). Схематично процес синтезу таких олігоестерів можна подати наступним загальним рівнянням:



де R – структурний фрагмент двохосновної кислоти;

R' – структурний фрагмент діанової епоксидної смоли.

Закономірності взаємодії двохосновної кислоти з епоксидним компонентом вивчали на прикладі реакції адипінової кислоти (АК) з дигліциділовим етером дифенілолпропану (ДГЕДФП). З метою розробки методики синтезу олігоестерів за смемою (3) вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних реагентів та температури. Також за зміною концентрації карбоксильних груп у часі визначали необхідну тривалість реакції для заміщення половини епоксидних груп на фрагмент кислоти. Як каталізатор реакції (3) вивчали: 18-краун-6, ZnCl_2 , ДАБКО, БТЕАХ, КОН, ТЕА, ДМАП та каталітичну суміш, що складалася з 18-краун-6 та ZnCl_2 у співвідношенні 1:3 моль відповідно. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт. Внаслідок проведених експериментальних досліджень розраховано ефективні константи швидкості реакції.

Інтерпретація отриманих результатів в координатах Арреніуса дала змогу визначити енергію активації реакції між АК та ДГЕДФП з використанням як каталізатора БТЕАХ, що становить $78,9 \pm 6,5$ кДж/моль.

Для реакції взаємодії всіх інших двохосновних кислот з епоксидними смолами ЕД-24 та ЕД-20 вивчено вплив температури, що дало змогу розрахувати ефективні константи швидкості та енергії активації для кожної реакції зокрема.

Отримані результати були використані для розроблення методики синтезу карбоксилвмісних олігоестерів на основі епоксидних смол ЕД-24 і ЕД-20 та досліджуваних карбонових кислот у відповідності до якої: температура реакції – 343 К, співвідношення епоксидна смола та двохосновна кислота – 1:1 моля відповідно, тривалість реакції – 2 год. 30 хв., каталізатор БТЕАХ у кількості 30 % мольних на 1 г. екв. карбоксильної групи кислоти. На підставі запропонованої

методики було синтезовано низку нових функційних олігоестерів, характеристику яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика функційних олігоестерів

Продукт	Вихідні речовини	Mn, г/моль	Вміст карб. гр., %	Вміст еп. гр., %	Вихід, %	Олігоестери I-XV характеризуються достатньо високим виходом та містять вільну епоксидну та карбоксильну групи. Вміст епоксидних та карбоксильних груп залежить від природи вихідної смоли та використаної для реакції двохосновної кислоти. Структура синтезованих олігоестерів підтверджена за допомогою ІЧ, ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії та функціонального аналізу (визначення вмісту карбоксиль-
Олігоестер I	ЕД-24+АК	450	8,6	7,9	85,7	
Олігоестер II	ЕД-20+АК	570	7,7	7,5	88,6	
Олігоестер III	ЕД-24+ЩК	460	9,5	9,8	93,0	
Олігоестер IV	ЕД-20+ЩК	510	8,4	8,9	89,4	
Олігоестер V	ЕД-24+МОК	420	9,1	13,8	84,8	
Олігоестер VI	ЕД-20+МОК	580	7,6	7,1	96,0	
Олігоестер VII	ЕД-24+БК	470	8,7	10,0	96,0	
Олігоестер VIII	ЕД-20+БК	550	7,7	8,3	89,4	
Олігоестер IX	ЕД-24+СК	550	8,0	7,8	94,0	
Олігоестер X	ЕД-24+МЕК	480	8,4	9,5	96,0	
Олігоестер XI	ЕД-20+МЕК	500	9,1	9,6	98,0	
Олігоестер XII	ЕД-24+ТК	500	9,3	8,6	97,0	
Олігоестер XIII	ЕД-20+ТК	630	7,0	6,6	99,0	
Олігоестер XIV	ЕД-24+ІК	510	8,8	8,4	90,0	
Олігоестер XV	ЕД-20+ІК	600	7,2	7,4	96,0	

них та епоксидних груп). Присутність епоксидних груп у ІЧ спектрі підтверджена смугами поглинання при $910\text{-}915\text{ см}^{-1}$ та сигналами протонів в ^1H та ^{13}C ЯМР спектрах при $2,70\text{-}3,32$ м. ч. та 46 і 50 м. ч. відповідно, що відповідає $-\text{CH}_2\text{O}-$ групі в епоксидному кільці; наявність карбоксильних груп та утворення гідроксильних груп підтверджена смугами поглинання при 3456 та 3320 см^{-1} в ІЧ спектрах та сигналами протонів при $4,10$ м. ч. в ^1H ЯМР спектрах; естерний зв'язок підтверджений смугами поглинання при $1736\text{-}1724$, $1256\text{-}1248$ та $1048\text{-}1040\text{ см}^{-1}$. Присутність вторинних гідроксильних груп та естерних зв'язків за допомогою ^{13}C ЯМР спектрів підтверджено сигналами протонів при $76\text{-}79$ м. ч. Подвійний зв'язок в олігоестері VI, який з'являється внаслідок входження фрагментів МЕК в його структуру, підтверджений валентними коливаннями при 1650 см^{-1} в ІЧ спектрі.

З метою встановлення механізму взаємодії двохосновної карбонової кислоти з епоксидною смолою необхідно було вивчити вплив присутності води у реакційній масі на перебіг реакції (3). Процес вивчали на прикладі реакції взаємодії ДГЕДФП з АК у присутності БТЕАХ у кількості 30 % мольних у розрахунку на г.-екв. карбоксильної групи АК у вигляді 20, 40 або 60 %-го водних розчинів (рис. 1, табл. 3).

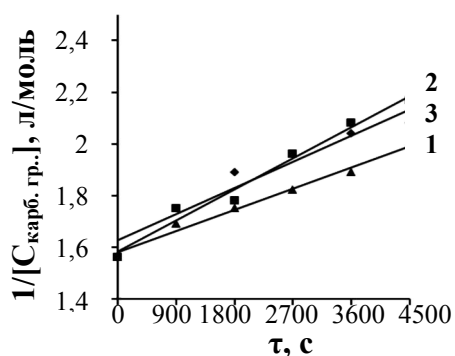


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/[C_{\text{карб. гр.}}] - \tau$ для реакції ДГЕДФП з АК за: 343 К у середовищі ізопропілового спирту у присутності як каталізатор БТЕАХ у кількості 30 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. карбоксильної групи АК у вигляді 20 (1), 40 (2), 60 (3) % водного розчину. Вміст АК 1 моль на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП

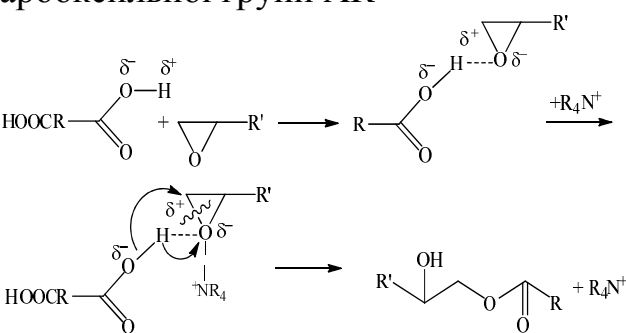
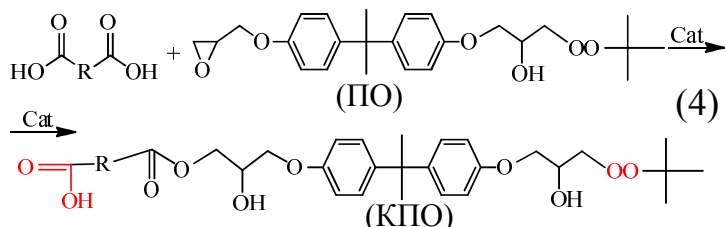
Таблиця 3

Ефективні константи швидкості реакції взаємодії ДГЕДФП і АК

Конц. БТЕАХ у воді, %	$K_{\text{эф.}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)	R^2
20	$0,90 \pm 0,16$	0,9859
40	$1,10 \pm 0,16$	0,9795
60	$1,00 \pm 0,17$	0,9353

Розраховані ефективні константи швидкості реакції вказують на те, що кількість води практично не впливає на швидкість перебігу такої реакції. Зроблено припущення, що реакція між двохосновною кислотою та епоксидом відбувається через стадію утворення проміжного комплексу, який надалі взаємодіє з БТЕАХ і приводить до утворення цільового продукту та виділення у вільному стані БТЕАХ.

Синтез карбоксилвмісних олігоестерів з пероксидними групами. Для одержання олігоестерів, які містили б у своїй структурі одночасно карбоксильну та пероксидну групи і не містили б епоксидних груп використано різні за природою двохосновні карбонові кислоти та пероксидний олігомер (ПО). Схематично процес синтезу таких олігоестерів можна подати наступним загальним рівнянням:



Схематичний механізм реакції ДГЕДФП з АК

Для розроблення методики синтезу таких олігоестерів було встановлено вплив температури, кількості каталізатора та співвідношення вихідних реагентів на перебіг реакції. Кінетику взаємодії двохосновної кислоти з

пероксидним компонентом вивчали на прикладі реакції взаємодії АК з ПО. Розраховано ефективні константи швидкості реакції, що за температури 323 К становить $0,10 \pm 0,01$ л/моль·с, за 333 К – $0,20 \pm 0,01$ л/моль·с, за 343 К – $0,30 \pm 0,01$ л/моль·с. Ефективна енергія активації такої реакції дорівнює $42,0 \pm 2,2$ кДж/моль.

На підставі проведених експериментальних досліджень вибрані наступні вихідні умови для створення методики синтезу олігоестерів за схемою (4):

каталізатор БТЕАХ в кількості 20 % мольних на г-еквівалент епоксидної групи ПО у вигляді 60 % водного розчину; температура реакції 333 К. На підставі запропонованої методики було синтезовано низку нових функційних олігоестерів, характеристика яких наведена в табл. 4.

Таблиця 4

Характеристика функційних олігоестерів

Продукт	Використана кислота:	Mn, г/моль	Вміст карб. гр., %	[O] _{акт.} , %	Вихід, %
КПО I	АК	560	8,8	2,0	94,2
КПО II	ЩК	500	9,0	2,4	82,2
КПО III	МОК	520	8,7	2,7	95,0
КПО IV	БК	540	8,4	1,8	95,0
КПО V	СК	615	7,2	1,4	94,0
КПО VI	МЕК	530	8,4	2,8	86,0
КПО VII	ТК	580	7,5	2,0	90,0
КПО VIII	ІК	575	7,7	1,75	92,0

Синтезовані за наведеними умовами олігоестери – це в'язкі продукти, розчинні в ацетоні, ізопропіловому спирті, бензені, толуені, діоксані та хлороформі. Структура синтезованих продуктів підтверджена за допомогою ІЧ- та ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопії, і функціонального аналізу (визначення вмісту карбоксильних та епоксидних груп, вмісту активного кисню).

Присутність пероксидних груп у синтезованих олігоестерах доказана деформаційними гем-диметильними коливаннями при 1380, 1360 см⁻¹, які відносяться до групи (CH₃)₃C–, що міститься у пероксидному фрагменті та сигналами протонів в ¹H ЯМР спектрі при 1,30 м. ч. та сигналами при 31-42 м. ч. у ¹³C спектрі, що вказує на присутність в досліджуваних сполуках пероксидного фрагменту (CH₃)₃COO–, естерні зв'язки підтверджені смугами поглинання при 1724-1720 см⁻¹, 1250-1248, 1044-1040 см⁻¹, гідроксильна група підтверджена сигналами протонів при 4,10 м. ч., в ¹H ЯМР спектрі, що характеризує вторинні гідроксильні групи. За допомогою ¹³C ЯМР спектрів вторинні гідроксильні групи та естерні зв'язки підтверджені сигналами протонів при 76-79 м. ч. Входження в молекулу КПО VI ненасиченого фрагменту МЕК підтверджено валентними коливаннями при 1640 см⁻¹.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ

Термічну стабільність синтезованих олігоестерів вивчали на прикладі ПКОС, олігоестеру I та КПО I. Отримані результати наведені на рис. 2.

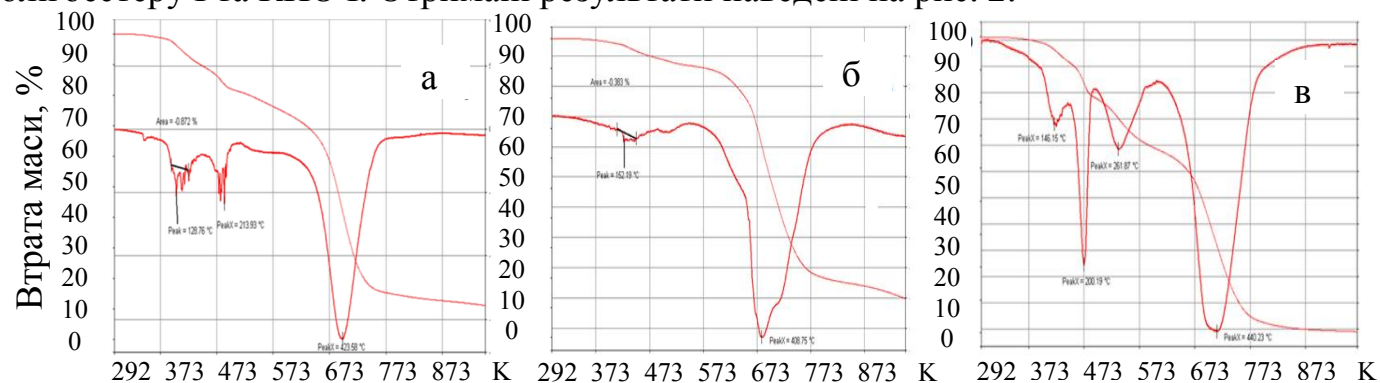


Рис. 2. Термогравіметричні криві олігоестерів ПКОС (а), I (б) та КПО I (в)

З рис. 2а знаходимо, що ПКОС починає повільно розкладатися при 393 К, що викликано розкладом пероксидних груп, а за температур від 673 до 743 відбувається різка втрата його маси, внаслідок руйнування структури олігоестеру. Максимальна втрата маси ПКОС спостерігається за 949 К і становить 90 %. Олігоестер I (рис. 2б) є значно стабільнішим порівняно із ПКОС, оскільки в його молекулі відсутні пероксидні групи, і розклад якого повільно починається за температур 473. Різка втрата маси олігоестеру має місце в області температур 633-773 К, а за 773 К сягає 78 %. При дослідженні олігоестеру КПО I (рис. 2в) знаходимо, як і у випадку ПКОС (рис. 2а), що вже за температури 393 К починається його повільний розклад. Це підтверджує припущення, що за таких температур розкладаються пероксидні групи. Різка втрата маси КПО I починається, як і у випадку олігоестеру I, за 673 К. І вже за 773 К спостерігається практично повна втрата його маси. В такий спосіб знаходимо, що найбільш термостабільним є олігоестер I. Отже, такий продукт можна застосовувати в полімерних сумішах, матеріали на основі яких повинні характеризуватися високою термостабільністю. ПКОС та КПО I, які містять у своїй структурі лабільні –O–O– зв'язки можна використовувати у полімерних сумішах як джерело вільних радикалів, утворення яких має місце при розкладі –O–O– зв'язків.

СТРУКТУРУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ

Синтезовані карбоксилвмісні олігоестери містять у своїй структурі одночасно, одну (олігоестер I-XV та олігоестери КПО I-КПО VIII) або кілька (ЕКОПЕ, ПКОС) карбоксильних груп, епоксидну групу (олігоестер I-XV, ЕКОПЕ), пероксидну (олігоестери КПО I-КПО VIII, ПКОС) й перестерну (ЕКОПЕ) групи, що сприяє формуванню тривимірної зшитої структури полімерних систем внаслідок реакцій поліконденсації і радикальної полімеризації. На підставі цього, вивчено можливість застосування синтезованих функційних олігоестерів у процесах формування зшитих структур на основі епокси-олігомерних сумішей. Для дослідження були вибрані епокси-олігомерні суміші, що містили наступні сполуки: ЕКОПЕ, ПКОС, олігоестер I та КПО-I. Для порівняння вивчали вихідні КОПЕ та КОС.

Для створення епокси-олігомерних сумішей використовували промислову епоксидну смолу ЕД-20; пластифікатор – олігоестеракрилат ТГМ-3, затвердник – поліетиленполіамін (ПЕПА). Склад сумішей, в яких як активний компонент використаний олігоестер I, наведено в табл. 5. Для порівняння вивчали суміш, яка замість олігоестеру I містила тільки смолу ЕД-20 та ТГМ-3 (суміш IV) та суміш до складу якої не входив пластифікатор ТГМ-3 (суміш V).

Таблиця 5

Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту, мас. част.				
	I	II	III	IV	V
ЕД-20	82	73	55	60	91
Олігоестер I	9	18	36	40	–
ТГМ-3	9	9	9	–	9
ПЕПА	13	9	9	9	14

Наведені суміші структурували за температур 383, 403 або 423 К. Найкращі результати за вмістом гель-фракції та твердості плівок одержали при структуруванні сумішей за 423 К. Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що збільшення кількості олігоестеру I у сумішах від 9 до 36 мас. частин призводить до зменшення вмісту гель-

фракції та твердості плівок при структуруванні сумішей за кімнатної температури (табл. 6). Це вказує на те, що за кімнатної температури відбувається утворення зшитих продуктів тільки внаслідок взаємодії епоксидних груп з молекулами затвердника ПЕПА. Молекули олігоестеракрилату ТГМ-3 за кімнатної температури не беруть участі у формуванні тривимірної структури на основі молекул ЕД-20. Подальше нагрівання структурованих полімерних плівок до 383, 403 або 423 К приводить до збільшення як гель-фракції, так і твердості плівок (табл. 6).

Таблиця 6

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості процесу структурування за 423 К

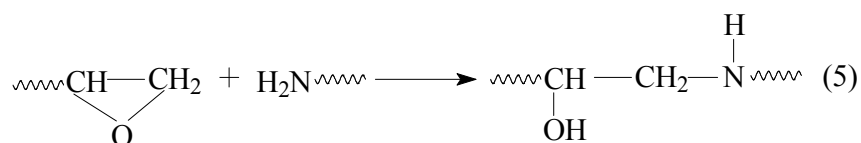
Суміш за табл. 5	Показ -ник	Значення показника за час структурування, хвилини					
		24 год. за $T_{\text{кімн.}}$	15	30	45	60	75
I	Г	82,0	89,7	90,0	90,4	91,6	92,2
	Т	0,55	0,88	0,89	0,94	0,95	0,95
II	Г	77,7	83,5	84,0	85,0	85,7	88,0
	Т	0,44	0,91	0,91	0,93	0,94	0,95
III	Г	44,0	83,0	91,0	93,2	93,9	94,0
	Т	0,16	0,93	0,97	0,99	0,99	0,99
IV	Г	80,7	91,5	92,8	92,9	94,0	94,2
	Т	0,45	0,82	0,84	0,88	0,88	0,91
V	Г	71,7	79,1	86,6	87,6	92,1	92,1
	Т	0,26	0,71	0,82	0,87	0,87	0,87

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

у своєму складі не містить олігоестеру I.

Для встановлення хімізму утворення просторово-зшитих структур на основі епокси-олігомерних сумішей у присутності олігоестеру I проведені ІЧ спектроскопічні дослідження процесу структурування епокси-олігомерної суміші III за температури 423 К. Контроль за структурними змінами проводили за смугами поглинання: 918 см^{-1} (валентні коливання епоксидного кільця), 3440 см^{-1} (валентні коливання гідроксильної групи), 1717 см^{-1} (карбонільна група в кислотах) і 1731 см^{-1} (карбонільна група в естерах).

У полімерній суміші перед початком структурування знайдено інтенсивну смугу поглинання при 918 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця в смоли ЕД-20 і олігоестері I (рис. 3 і 4). Витримання суміші впродовж 24 год за кімнатної температури приводить до зменшення її інтенсивності. Це вказує на те, що епоксидні групи смоли ЕД-20 і олігоестеру I за цих умов взаємодіють з молекулами затвердника ПЕПА за реакцією



Чим більший вміст олігоестеру I у вихідній суміші (III) і вища температура структурування (423 К), тим більше утворюється нерозчинних продуктів внаслідок взаємодії карбоксильних груп олігоестеру I з гідроксильними групами і тривимірної коолігомеризації молекул ТГМ-3. Про реакцію між епоксидною групою та вторинними амінними групами та тривимірну коолігомеризацію ТГМ-3 при нагріванні свідчать результати структурування суміші IV (табл. 6), яка

Про перебіг реакції (5) свідчать результати, наведені на рис. 3в, де виразно видно швидке збільшення інтенсивності смуги поглинання, що характеризує валентні коливання гідроксильної групи, при структуруванні за кімнатної температури впродовж 24 год.

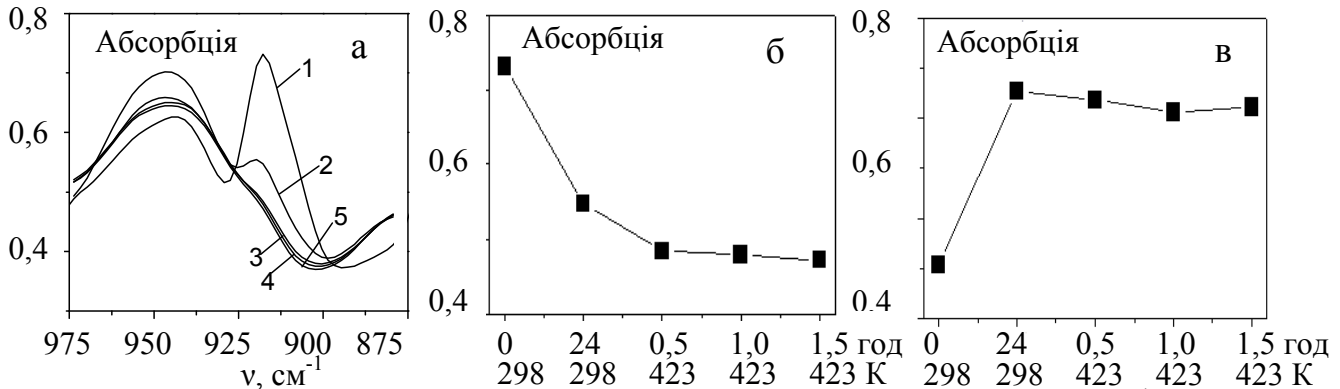
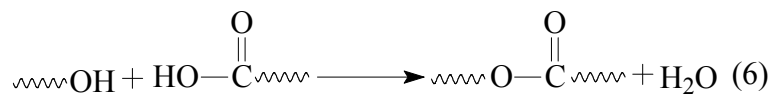


Рис. 3. Інтенсивність смуги поглинання епоксидних груп при 918 см^{-1} (а) в суміші ІІ після приготування полімерної суміші (1), після витримки за кімнатної температури впродовж 24 год. (2), при нагріванні за 423 К протягом 30 (3), 60 (4) і 90 (5) хв. та зміна її інтенсивності при 918 см^{-1} (б) та зміна інтенсивності смуги поглинання гідроксильної групи при 3440 см^{-1} (в)

Подальше нагрівання полімерної суміші до 423 К приводить до повного вичерпування епоксидних груп (рис. 3а, б) і зменшення інтенсивності смуги поглинання при 3440 см^{-1} (рис. 3в). Останнє вказує на те, що гідроксильні групи за 423 К вступають у реакцію, яку можна подати рівнянням



Можна стверджувати, що в процесі нагрівання відбувається додаткове зшивання компонентів суміші внаслідок взаємодії карбоксильних груп олігоестеру І з гідроксильними групами зшитої структури за рівнянням (6). Додаткове структурування, яке має місце при нагріванні, підтверджується результатами поданими в табл. 6. Водночас, можливість перебігу реакції (6) також підтверджується ІЧ спектроскопічними дослідженнями, які представлені на рис. 4 (а, б).

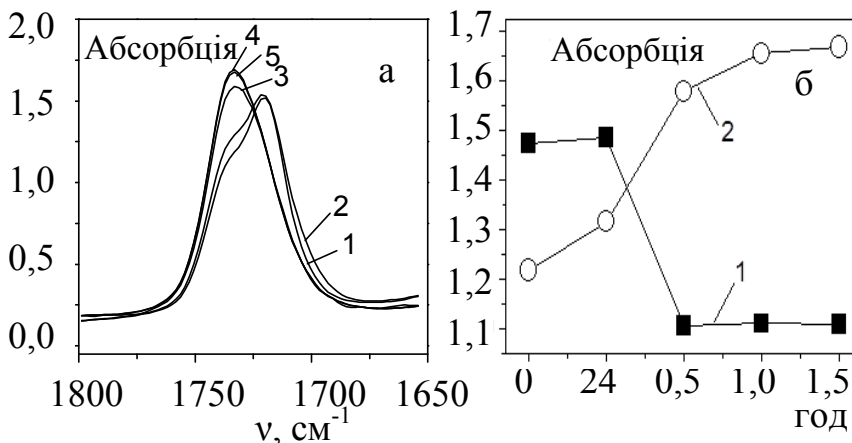


Рис. 4. Інтенсивність смуги поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи в кислотах при 1717 см^{-1} (1,2) і $\text{C}=\text{O}$ групи в естерах при 1731 см^{-1} (3,4 і 5) (а) та зміна їх інтенсивності (б) при 1717 см^{-1} (1) та при 1731 см^{-1} (2) в суміші ІІ після приготування (1), витримки за $T_{\text{кім}}$ впродовж 24 год. (2), при нагріванні за 423 К протягом 30 (3), 60 (4) і 90 (5) хв

З рис. 4 (а, б) знаходимо, що за кімнатної температури інтенсивність смуги поглинання карбонільної групи в кислоті не змінюється. Це вказує на те, що реакція за рівнянням (6) за цих умов не відбувається. Нагрівання такої суміші приводить до зникнення смуги при 1717 см^{-1} і появи смуги при 1731 см^{-1} , що підтверджує перебіг реакції (6). Водночас, з рис. 4 (а, б) знаходимо збільшення інтенсивності смуги поглинання при 1731 см^{-1} , що відповідає карбонільній групі в естерах. Це вказує на те, що в процесі структурування за кімнатної температури відбувається часткова тривимірна коолігомеризація молекул ТГМ-3.

Отже, можна вважати, що за кімнатної температури структурування епокси-олігомерних сумішей відбувається внаслідок взаємодії молекул ЕД-20 і олігоестеру I з ПЕПА за рівнянням реакції (5). За цих умов спостерігається також часткова коолігомеризація молекул ТГМ-3. Нагрівання сумішей приводить до подальшого формування молекул тривимірної будови внаслідок взаємодії вільних карбоксильних груп молекули олігоестеру I, що увійшла в структуру основної матриці, з гідроксильними групами, утвореними за реакцією (5). Таке додаткове структурування відбувається за реакцією (6). Крім цього, при нагріванні також має місце тривимірна коолігомеризація молекул ТГМ-3.

Аналогічно з використанням ІЧ спектроскопічного аналізу досліджено хімізм формування зшитих структур для епокси-олігомерної суміші, яка містила як активний компонент олігоестер КПО I, та вивчено участь всіх згаданих вище синтезованих олігоестерів у процесах формування зшитих структур на основі епокси-олігомерних сумішей.

ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ

Одержані та описані вище функційні олігоестери є новими продуктами. Завдяки присутності в їхній структурі різноманітних реакційноздатних функційних груп їх можна використовувати як активні добавки до різних полімерних сумішей, оскільки їхні функційні групи здатні взаємодіяти з іншими їхніми компонентами і змінювати при цьому властивості кінцевого матеріалу або виробу.

Присутність олігомерного продукту, який містить різні функційні групи, як це було показано вище, сприяє формуванню тривимірної будови в полімерних сумішах на основі епоксидної смоли ЕД-20. Така їхня особливість буде сприяти покращенню експлуатаційних властивостей полімерних плівок або готових виробів на їхній основі.

На цій підставі, у даному розділі вивчено можливість використання синтезованих олігоестерів при створенні:

- бітум-полімерних сумішей;
- захисних полімерних покриттів;
- полівініл-хлоридних сумішей.

Експериментально встановлено, що додавання до бітуму олігоестеру I у кількості 1 г на 100 г бітуму підвищує пенетрацію та знижує дуктильність бітум-полімерної суміші порівняно з чистим бітумом, збільшуючи при цьому адгезію нафтового бітуму більше ніж удвічі.

Встановлено, що захисні покриття на основі епокси-олігомерних сумішей, які містять як активні добавки синтезовані олігоестерні продукти, характеризуються кращими експлуатаційними властивостями ніж стандартні немодифіковані. Зокрема, введення в епокси-олігомерну суміш синтезованих олігоестерів підвищує адгезію захисних покриттів до металічних поверхонь та покращує міцність плівки при ударі за У-1 А, а також при згині за ШГ. Це вказує на те, що такі функційні олігоестери виконують в епокси-олігомерних сумішах подвійну роль. З однієї сторони, вони сприяють формуванню тривимірної сітки, слугуючи зв'язуючими речовинами між компонентами суміші, а з іншої – виконують роль пластифікатора. Методом термогравіметричного аналізу встановлено, що одержані полімерні плівки є стабільними до температури 590-600 К. При дослідженні їхніх в'язкісно-еластичних характеристик знайдено, що модифіковані плівки витримують навантаження у 20 Н, є однорідними за своєю структурою, характеризуються непоганою еластичністю та відновлюваністю і, як наслідок, високою стійкістю до подряпин та механічних пошкоджень. Досліджувані епокси-олігомерні суміші можна рекомендувати як захисні покриття для металічних та скляних поверхонь.

Покращення експлуатаційних властивостей матеріалів на основі ПВХ, які містять пластифікатор та стабілізатор, а саме запобігання „випотівання” пластифікатора із ПВХ матеріалів спостерігали внаслідок додавання до них синтезованих олігоестерів. Для досліджень використовували олігоестер І, ПКОС і КПО І. Одержані зразки досліджували термогравіметричним аналізом та визначенням стійкості матеріалу до процесів „старіння” за втратою його маси при витримці за спеціальних умов упродовж 7 діб. Встановлено, що додавання олігоестеру І до стандартної промислової суміші уповільнює процес „старіння” модифікованого матеріалу: впродовж перших 4-ох діб маса зразка зберігалася незмінною і тільки при подальшій витримці матеріалу за вищевказаних умов має місце лише незначна втрата маси, натомість матеріал на основі немодифікованої суміші втрачає масу з першого дня. Одержані результати вказують на можливість використання синтезованого олігоестеру І для покращення експлуатаційних характеристик виробів на основі ПВХ, що містить відомий пластифікатор. Отримані результати добре узгоджуються з одержаними раніше результатами термогравіметричних досліджень.

ВИСНОВКИ

У роботі розроблено методи синтезу нових функційних олігоестерів на основі карбоксилвмісних олігоестерів або двохосновних карбонових кислот та діанових епоксидних смол з реакційноздатними карбоксильними, гідроксильними групами й епоксидною групою або пероксидним фрагментом. Підтверджено можливість використання таких олігоестерів для створення захисних покриттів та бітум-полімерних сумішей.

1. Вперше хімічним модифікуванням карбоксилвмісних олігоестерів на основі піромелітового діангідриду епоксидними сполуками синтезовано та вивчено властивості олігомерів, які містять у своїй структурі карбоксильні і гідроксильні групи, а також перестерну й епоксидну групи або пероксидний фрагмент.

2. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій між карбоксилвмісними олігоестерами та дигліциділовим етером дифенілолпропану або пероксидною похідною епоксидної смоли ЕД-24 у присутності різних за природою каталізаторів.
3. Вперше за реакціями епоксидних смол та пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 з двохосновними карбоновими кислотами аліфатичного та ароматичного типів синтезовано нові олігоестери, молекули яких містять кінцеву карбоксильну й епоксидну або пероксидну групи.
4. Структуру синтезованих олігоестерів підтвержено хімічними, ІЧ та ЯМР (^1H та ^{13}C) спектроскопічними методами досліджень.
5. Термогравіметричним аналізом встановлено термічну стабільність синтезованих олігоестерів та епокси-олігомерних плівок на їхній основі.
6. Гель-золь методом вивчено процес структурування епокси-олігомерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 в присутності синтезованих олігоестерів з використанням поліетиленполіаміну, як затвердника. Встановлено хімізм формування плівок тривимірної будови за участю синтезованих олігоестерів.
7. Запропоновано використовувати синтезовані олігоестери як добавки при формуванні захисних покриттів на основі епокси-олігомерних та полівінілхлоридних сумішей, а також для отримання бітум-полімерних сумішей з покращеними експлуатаційними характеристиками.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Хімічна модифікація карбоксилвмісного олігомеру з перефірними групами дигліциділовим ефіром дифенілолпропану / М. М. Братичак, Б. Б. Башта, О. Т. Астахова, В. А. Дончак // Доповіді НАН України. – 2012. – №11. – С. 139–143.
(*Особистий внесок здобувача полягає у синтезі карбоксилвмісного олігоестеру з епоксидними групами, дослідженню його властивостей*).
2. Карбоксилвмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами / М. М. Братичак, Б. Б. Башта, В. А. Дончак, О. Т. Астахова // Укр. хім. журн. – 2012. – Т. 78. – №7–8. – С. 67–72.
(*Особистий внесок здобувача полягає у синтезі карбоксилвмісного олігоестеру та обговоренні одержаних результатів*).
3. Crosslinking of Epoxy-Oligoesteric Mixtures in the Presence of Carboxy-Containing Derivative of ED-24 Epoxy Resin / Michael Bratychak, Bogdana Bashta, Piotr Bruzdziak, Olena Astakhova and Olena Shyshchak // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7 – №1. – P. 41–46.
(*Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні процесів структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності карбоксилвмісного олігоестеру та обробленні одержаних результатів*).
4. Synthesis and Properties of Carboxy-Containing Peroxy Oligomer / Bogdana Bashta, Piotr Bruzdziak, Olena Astakhova, Olena Shyshchak and Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – № 4. – P. 413–421.
(*Особистий внесок здобувача полягає у синтезі карбоксилвмісного олігоестеру з пероксидними групами на основі пероксидного олігомеру та адипінової кислоти та дослідженні його властивостей*).

5. Олігомери на основі піромелітового діангідриду та їх застосування в епоксидно-олігоестерних сумішах / М. М. Братичак, Б. Б. Башта, В. А. Дончак, О. Т. Астахова // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 6. – С. 117–122.

(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі карбоксилвмісного олігоестеру з пероксидними групами та дослідженні його в процесах структурування).

6. Epoxy Resins Chemical Modification by Dibasic Acids / В. Bashta, О. Astakhova, О. Shyshchak and М. Bratyshak // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8. – № 3. – Р. 309–316.

(Особистий внесок здобувача полягає у синтезі ряду карбоксилвмісних олігоестерів з епоксидними групами на основі різних за природою двохосновних кислот та дослідженні їх властивостей).

7. Башта Б. Б. Одержання коолігомеру з різними функційними групами на основі епоксидної смоли ЕД-24 та карбоксилвмісного олігомерного перестеру / Б. Башта: 69-та студ. наук.-техн. конф., жовтень-листопад, 2011 р. : збірн. тез доп. – Л., 2011. – С. 245.

8. Башта Б. Б. Структурування епоксидно-олігоестерних сумішей у присутності карбоксилвмісної епоксидної смоли / Башта Б., Стрижачук А. // ВМС – 2012 : VII відкрита укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук, 15-18 жовтня 2012 р. : тези доп. – К., 2012. – С. 132.

9. Bashta В. В. Synthesis and Properties of Reactive Carboxy-containing Oligomers / Bashta В. В., Astakhova О. Т., Stryzhachuk А. V., Bratyshak М. М. // Polymers of Special Applications : VII Polish-Ukrainian Conference, September 24-27, 2012 : Abstracts. – Radom, Poland, 2012. – Р 15.

10. Башта Б. Б. ІЧ спектроскопічне дослідження структурування сумішей, що містять епоксидний олігомер з карбоксильною групою / Богдана Башта, Пьотр Бруждзяк, Олена Астахова, Михайло Братичак // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин : міжнар. наук. конф., 6-8 листопада 2012 р. : матер. конф. – Л., 2012. – С. 53.

11. Башта Б. Б. Функційні похідні карбоксилвмісного олігомерного перестеру на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколю / Башта Б., Шищак О. : X всеукр. конф. молод. вчен. та студ. з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р. : збірка тез. – Х., 2012. – С. 4.

12. Башта Б. Б. Епоксидна похідна карбоксилвмісного олігомерного перестеру / Богдана Башта, Олена Астахова, Володимир Дончак, Христина Гаргай // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості України : VI наук.-техн. конф., 25-28 квітня 2012 р. : зб. тез доп. –Л., 2012. – С. 84.

13. Башта Б. Б. Олігомер з різними за термічною стійкістю функційними групами на основі піромелітового діангідриду / Башта Б. Б., Астахова О. Т., Дончак В. А., Братичак М. М. // Розвиток наукових досліджень 2012 : VIII міжнар. наук.-практ. конф., 19-21 листопада 2012 р. : матер. – П., 2012. – С. 42-45.

14. Bashta В. В. Synthesis and Properties of Reactive Oligomers Based on Dianic Epoxy Resins / Olena Astakhova, Bogdana Bashta, Witold Brostow, Olena Shyshchak // POLYCHAR 21 : World Forum on Advanced Materials, March 11-15, 2013 : Book of Abstracts – Gwangju, Republic of Korea, 2013. – Р. 281.

15. Башта Б. Б. Карбоксильна похідна пероксидного олігомеру / Богдана Башта, Аліна Стрижачук, Олена Астахова // Львівські хімічні читання – 2013: IX наук. конф., 26-29 травня 2013 р. : зб. наук. праць – Л., 2013. – С. 022.
16. Bashta B. B. Cross-linking of Epoxy-Oligoesteric Mixtures in the Presence of ED-24 Modified Epoxy Resin / O. Astakhova, B. Bashta, A. Stryzhachuk // Third International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, 1-4 September 2013 : Book of Abstracts. – Tbilisi, Georgia, 2013. – P. 12.
17. Bashta B. B. Multifunctional Oligomers Based on Epoxy Resins / Olena Mykhailiv, Bogdana Bashta // Chemia – przyszłość zaczyna się dziś : Ogólnopolskie Studenckie Mikrosymposium Chemików, 17-19 maja 2013 – Białystok, Poland, 2013. – P. 69.
18. Bashta B. B. New Functional Oligomers on the Basis of Polycondensation Resins / Michael Bratychak, Bogdana Bashta // Advance in Plastics Technology, APT'13 : 10th International conference, 8-10 October 2013 : Abstracts of Papers – Sosnowiec, Poland, 2013. – P. 295–305. (1 CD-ROM).
19. Башта Б. Б. Структурування епоксидно-олігоестерних сумішей в присутності карбоксильної похідної пероксидного олігомеру / Б. Б. Башта, О. Т. Астахова, А. В. Стрижачук, М. М. Братичак // ВМС : XII українська конф. з високомолекулярних сполук, 7-10 жовтня 2013 р. : тези доп. – К., 2013. – С. 367–368.
20. Bashta B. B. Investigation of Thermal Stability Mixtures Based on Polyvinyl Chloride. Effect of Mixture Composition / Bogdana Bashta, Michael Bratychak, Witold Brostow, Gregory Granowski, Nathalie Hnatchuk // Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry : VII International Scientific-Technical Conference, 19-24 May, 2014 : Proceedings – Lviv. – P. 169–174.
21. Bashta B. B. To the Development of Carboxyl-derivative Oligomers Based on Epoxy Resins / Olena Shyshchak, Bogdana Bashta, Michael Bratychak // Polymers of Special Applications : VIII Ukrainian-Polish Conference, October 01-04, 2014 : Abstracts – Bukovel, Ukraine, 2014. – P 114.

АНОТАЦІЯ

Башта Б. Б. Хімічна модифікація карбоксилвмісних олігоестерів епоксидними сполуками. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Національний університет „Львівська політехніка”, Львів, 2015.

Дисертація присвячена синтезу багатофункційних олігоестерів на основі карбоксилвмісних похідних піромелітового діангідриду або двохосновних карбонових кислот та діанових епоксидних смол або пероксидної похідної епоксидної смоли. Вивчено основні кінетичні закономірності перебігу реакцій між карбоксилвмісними олігоестерами на основі піромелітового діангідриду або двохосновними карбоновими кислотами та епоксидними смолами в присутності різних за природою каталізаторів. Розроблено методики синтезу та одержано низку нових олігомерних продуктів, які містять у своїй структурі вільні карбоксильні і гідроксильні групи й епоксидну групу або пероксидний фрагмент. Структура одержаних продуктів підтверджена хімічними, ІЧ та ^1H й ^{13}C ЯМР спектроскопічними дослідженнями. Методом термогравіметричного аналізу

встановлено термічну стабільність синтезованих олігоестерів. Досліджено структуруючі властивості одержаних продуктів та вивчено їхню роль у процесах формування просторово-зшитих структур в епоксидно-олігомерних сумішах. Встановлено хімізм формування зшитих структур у полімерних плівках на основі таких сумішей. Запропоновано використовувати синтезовані олігоестерні продукти як компоненти захисних покриттів на основі епоксидно-олігомерних та полівінілхлоридних сумішей, а також при створенні бітум-полімерних сумішей.

Ключові слова: хімічне модифікування, синтез, олігоестер, двохосновна кислота, епоксидна смола, каталіз, ІЧ та ЯМР спектроскопія, епоксидно-олігомерна суміш, структурування, бітум-полімерна суміш.

АННОТАЦИЯ

Башта Б. Б. Химическая модификация карбоксил содержащих олигоэфиров эпоксидными соединениями. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Национальный университет «Львовская политехника», Львов, 2015.

Диссертация посвящена синтезу многофункциональных олигоэфиров на основе карбоксилсодержащих производных пиромеллитового диангидрида или двухосновных карбоновых кислот и диановых эпоксидных смол или пероксидной производной эпоксидной смолы. Изучены основные кинетические закономерности протекания реакции между карбоксилсодержащими соединениями на основе пиромеллитового диангидрида или двухосновными карбоновыми кислотами и эпоксидными смолами в присутствии различных по природе катализаторов. Разработаны методики синтеза и получен ряд новых олигоэфирных продуктов, содержащих в своей структуре свободные карбоксильные и гидроксильные группы, а также эпоксидную группу или пероксидный фрагмент. Структура полученных продуктов подтверждена химическими, ИК и ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопическими исследованиями. Методом термогравиметрического анализа исследована термическая стабильность синтезированных олигоэфиров. Исследованы структурирующие свойства полученных продуктов, изучена их роль в процессах формирования пространственно-сшитых структур в эпоксидно-олигоэфирных смесях. Установлен химизм образования сшитых структур в полимерных пленках на основе таких смесей.

Предложено использовать синтезированные олигоэфирные продукты в качестве компонентов защитных покрытий на основе эпоксидно-олигоэфирных, а также поливинилхлоридных смесей, либо для получения битум-полимерных смесей.

Ключевые слова: химическое модифицирование, синтез, олигоэфир, двухосновная кислота, эпоксидная смола, ИК и ЯМР спектроскопия эпоксидно-олигоэфирная смесь, структурирование, битум-полимерная смесь.

SUMMARY

Bashta B. B. Synthesis of carboxy-containing oligoesters based on epoxy compounds. – Manuscript.

Thesis for PhD degree in Chemical Sciences, speciality 02.00.06 – Chemistry of macromolecular compounds. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to the synthesis of polyfunctional oligoesters based on carboxy-containing derivatives of pyromellitic dianhydride or dibasic acids and dianic epoxy resins or peroxy derivative of epoxy resin. The effect of the catalyst nature and amount, as well as reagents ratio and temperature on the reaction rate has been determined for the interaction between carboxy-containing oligoesters based on pyromellitic dianhydride or dicarboxy acids and different epoxy resins. The effective rate constants of the mentioned reaction have been calculated and the activation energy has been determined. The regularities of carboxy-containing oligoesters synthesis as a result of the oligoesters based on pyromellitic dianhydride reaction and also different dicarboxylic acids with epoxy resins and peroxy derivative of epoxy resin ED-24 have been investigated. It has been synthesized a number of new oligoesters containing in their structure free carboxy, hydroxyl and epoxy groups or peroxy fragment. The properties of the synthesized oligoesters have been investigated. The structure of the synthesized compounds has been confirmed by IR and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The thermal stability of polyfunctional oligoesters has been established by thermogravimetric analysis. While crosslinking of epoxy-oligomeric mixtures based on industrial ED-20 dianic epoxy resin, oligoesteracrylate TGM-3, carboxy-containing derivative of ED-24 resin and polyethylenepolyamine at room temperature and heating to 383, 403 or 423 K it has been established that extent of crosslinked structures formation depends upon the mixture composition and crosslinking conditions. The role of obtained products in crosslinking of epoxy-oligomeric mixtures has been studied. The chemism of crosslinked structures formation into polymeric films based on such mixtures has been examined. In particular it has been investigated that epoxy-oligoesteric mixtures based on epoxy resin ED-20, oligoesteracrylate TGM-3, hardener polyethylenepolyamine and synthesized reactive oligoesters characterized by high gel-fraction content, hardness, better viscous-elastic properties and physic-mechanical characteristics of polymeric films to compare with usual industrial mixture. The poly(vinyl chloride) mixture modified by the synthesized oligoester I is characterized by better aging stability to compare with known industrial material. The bitumen-polymeric mixture which includes 1 g of oligoester I per 100 g bitumen is characterized by better adhesive properties to compare with neat bitumen.

Keywords: chemical modification, synthesis, oligoester, dicarboxylic acid, epoxy resin, catalysis, IR and NMR spectroscopy, epoxy-oligomeric mixture, crosslinking, bitumen-polymeric mixture.