



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **27773** (13) **U**
(51) МПК
C07C 279/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ГУАНІДИНОВІСНИЙ ЕПОКСІУРЕТАНОВИЙ ОЛІГОМЕР ЯК ОТВЕРДЖУВАЧ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

1

2

(21) u200708298

(22) 19.07.2007

(24) 12.11.2007

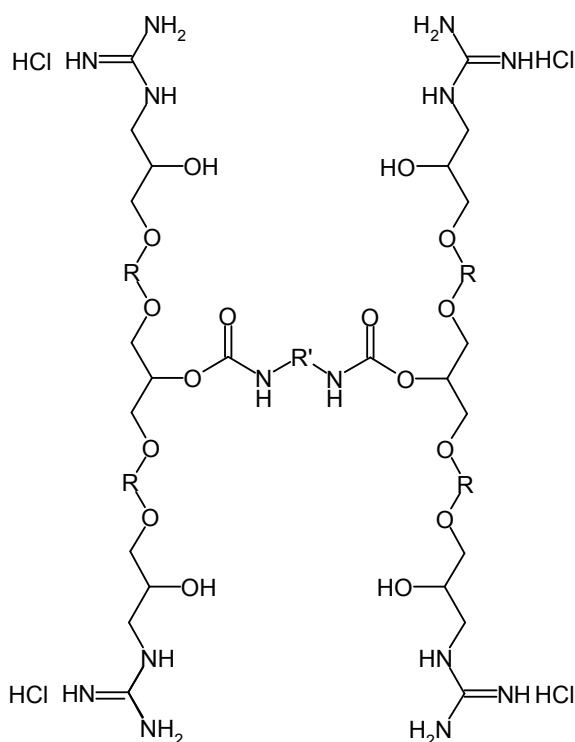
(72) ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, UA, ЛЕМЕШКО
ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА, UA, КЛИМЕНКО НІНА
СЕРГІЇВНА, UA, ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ
ВАСИЛЬОВИЧ, UA

(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ, UA

(56)

(57)

Гуанідиновісний епоксіуретановий олігомер
загальної формули:



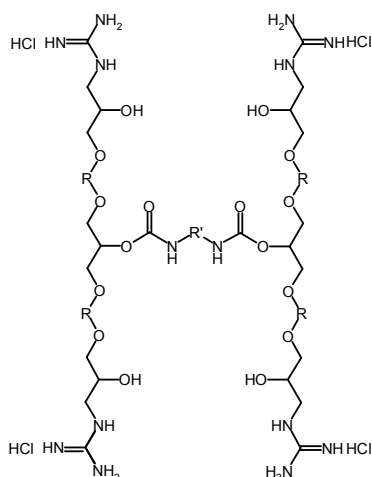
де R'=2,4-, 2,6-C₆H₃(CH₃); C₆H₃(CH₃)-NHCO-O-
[CH₂CH(CH₃)-O]₁₈-CONH-C₆H₃(CH₃);
R - CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂;
MM 1083-1687
як отверджувач епоксидних смол.

Корисна модель належить до гуанідину,
його солей, комплексів або продуктів приєднання,
конкретно до гуанідиновісних епоксіуретанових
олігомерів загальної формули:

(13) **U**

(11) **27773**

(19) **UA**



де $R'=2,4-, 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3); \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NHCO-O-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O}]_{18}\text{-CONH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$
 $R = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$

MM-1083-1687

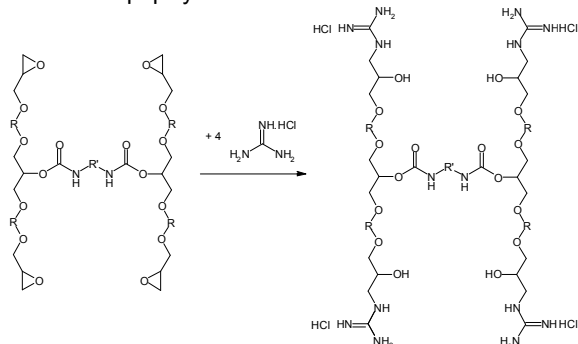
як отверджувач епоксидних смол.

Відомі олігомерні отверджувачі епоксидних смол на основі політиленполіамінів [як правило, диетилентріаміну (ДЕТА)] практичне застосування знайшли їх адукти з епоксидними смолами, а також згадані вище олігоаміди [1-6]. Характеристики отвердених епоксидних смол ДЕТА - адгезійна міцність при відриві - 20МПа, адгезійна міцність при зсуві - 5,2МПа.

Відомий синтез поліфункціональних олігомерів реакцією епоксидних смол з різними амінами [7, 8]. Олігомерна природа цих сполук, а також наявність у їхньому складі різних типів реакційноздатних і полярних груп робить їх використання як компоненту отверденої суміші амінного типу для епоксидних композицій.

Завданням корисної моделі є синтез гуанідиновмісних епоксіуретанових олігомерів як отверджувачів, а також як отверджувачів в суміші з диетилентріаміном з підвищеними фізико-механічними характеристиками (адгезійна міцність при відриві та при зсуві) отверденої епоксидної смоли.

Поставлена задача виконується одержанням гуанідиновмісних епоксіуретанових олігомерів загальної формули:



де $R'=2,4-, 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3); \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NHCO-O-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O}]_{18}\text{-CONH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$
 $R = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

MM-1083-1687

Як вихідні сполуки були узяті епоксидна смола Ерусоте 828 із вмістом епоксидних груп 25 %, що

близько до вмісту таких у дигліцидиловому ефірі біс-фенолу А, і ДЕТА (продукти фірми Shell). Епоксиамінні олігомери були отримані реакцією епоксидної смоли ДЕГ-1 з гуанідинхлоридом.

Як видно з представленої формули, дані сполуки є аліфатичними простими олігоетерами, що містять на кінцях ланцюга вторинні атоми азоту, а в основному ланцюгу третинні атоми азоту, а також вторинні гідроксильні й амінні групи уздовж ланцюга. Кількість цих груп збільшується з ростом ММ олігомеру.

Приклад 1. Отримання гуанідиновмісного епоксіуретанового олігомеру (1).

Реакція проходить у дві стадії. На першій стадії отримуємо епоксіуретановий олігомер. В реактор завантажують 15,00г епоксидної смоли ДЕГ-1м.м. 300 (0,05 моля) та 2,61г (0,015 моля) толуїлендіізоціанату. Реакцію проводять в масі протягом двох годин. Контроль за завершеністю реакції проводять титриметричним методом за зникненням ізоціанатних груп в кінцевому продукті.

На другій стадії до 17,51г (0,025 моля) епоксіуретанового олігомеру додаємо 9,45г (0,10 моля) гуанідину. Реакцію проводимо в спирті при 80°C. Контроль за завершеністю реакції здійснюють методом ІЧ-спектроскопії (зникнення смуги поглинання епоксидних груп 920cm^{-1} та появою полоси поглинання отриманої поліуретанової групи 1580cm^{-1}) та титруванням аміногруп (% аміногруп визначений - 5,91, теоретично розрахований - 5,80). Дані елементного аналізу - % азоту визначений - 14,35, теоретично розрахований - 15,50% хлору - визначений - 24,40, теоретично розрахований - 25,85). По прикладу 1 отриманий гуанідинвмісний епоксіуретановий олігомер указаної вище формули, де

$R'=2,4-, 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$

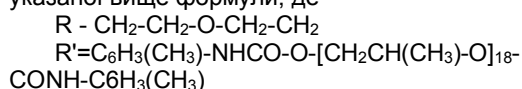
$R = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$

Приклад 2. Отримання гуанідиновмісного епоксіуретанового олігомеру (II). Реакція проходить у три стадії. На першій стадії одержуємо уретановий форполімер. До 10г (0,01М) олігооксипропіленгліколю м.м. 1000 додаємо 3,46г (0,02М) толуїлендіізоціанату. Реакцію проводили 1 годину при 90°C. Контроль за завершеністю реакції проводили титриметричним методом по вмісту NCO-груп.

На другій стадії отримуємо епоксіуретановий олігомер. До 7,50г епоксидної смоли ДЕГ-1 (0,025 моля) змішуємо з 10,11г (0,0075 моля) уретанового форполімеру. Реакцію проводимо дві години в масі при 80°C. Контроль за завершеністю реакції проводимо титриметричним методом по зникненню ізоціанатних груп в кінцевому продукті.

На третій стадії до 17,61 продукту, отриманого на другій стадії (0,013 моля) додавали 4,85г (0,051 моля) гуанідину. Реакцію проводять в етанолі протягом двох годин. Контроль за завершеністю реакції здійснюють методом ІЧ-спектроскопії (зникнення смуги поглинання епоксидних груп 920cm^{-1} та появою смуги поглинання отриманої поліуретанової групи 1640cm^{-1}) та титруванням аміногруп (% аміногруп визначений - 3,58, теоретично розрахований - 3,40). Дані елементного аналізу - % азоту визначений - 10,12,

теоретично розрахований - 10,33, % хлору - визначений - 14,80, теоретично розрахований - 15,70). По прикладу 2 отриманий епоксиретановий гуанідиновмісний олігомер



Отримані продукти 1 та 2 являють собою тверді речовини, розчинні у воді, спирті, диметилформаміді.

Характеристики - вміст аміногруп та приведена логарифмічна в'язкість синтезованих епоксиретанових гуанідиновмісних олігомерів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики синтезованих гуанідиновмісних епоксиретанових олігомерів

№ спол.	ММ	АГ, %		η_{lg} , дл/г
	Розр.	Розр.	Знайд	
I	1083	5,91	5,80	0,05
II	1787	3,58	3,40	0,12

Як видно з даних таблиці, із зростанням молекулярної маси вміст аміногруп падає, величина приведеної логарифмічної в'язкості зростає.

Запропоновані гуанідиновмісні олігомери в чистому вигляді або в суміші з ДЕТА в процентних співвідношеннях 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 і використовували для отвердіння смоли Еpicsote-828 при формуванні адгезійних сполук (співвідношення NH/епоксидна група = 1). При цьому спостерігалася гарна сумісність усіх компонентів системи. Отверднення проводили при 80°C протягом 6 годин. Визначали межі міцності при рівномірному відриві (σ_o) і зрушенні (σ_c) адгезійних сполук за ДСТ 14759-69 і ДСТ 14760-69. Помилка виміру не перевищувала 2 %. Характер руйнування у всіх випадках був когезійним.

Для отриманих отверднених епоксидних композицій (ОЕК) визначали зміст гель-фракції шляхом екстрагування ацетоном.

В таблиці 2 представлено залежність міцності адгезійного з'єднання при рівномірному відриві та рівномірному зрушенні від вмісту гуанідиновмісного епоксиретанового олігомеру та ДЕТА.

Залежність міцності адгезійного з'єднання при рівномірному відриві та рівномірному зрушенні від вмісту гуанідиновмісного епоксиретанового олігомеру та ДЕТА

Гуанідиновмісний епоксиретановий олігомер, № сполуки	Вміст гуанідиновм, епоксирет. олігомеру та ДЕТА, %	Вміст гель-фракції, %	Адгезійна міцність при відриві, σ_o , МПа	Адгезійна міцність при зсуві, σ_c , МПа
I	100/0	92	53	32,2
I	75/25	92	53	30,4
I	50/50	95	53	22,3
I	25/75	98	44	15,8
I	0/100	98	20	5,2

II	100/0	93
II	75/25	93
II	50/50	97
II	25/75	97
II	0/100	98

Як видно з таблиці 2, найвищим значенням величини σ_c характеризується система, для отверднення якої використовувався олігомер з ММ 1606. При вмісті олігомерів у суміші з ДЕТА понад 25% зазначені адгезійні характеристики змінюються незначно.

Виходячи з приведенного, можна укласти, що визначальний вплив на адгезійні характеристики запропонованого гуанідиновмісного олігомеру за інших рівних умов грає його вміст та ММ олігомеру. При її збільшенні відповідно підвищується рухливість макромолекул, збільшується площа контакту між полярними групами макромолекулярного ланцюга і поверхнею субстрату.

Література:

1. Chemistry and technology of epoxy resins / Ed. B.Ellis - London-Glasgow-New York-Tokyo-Melbourne-Madras: Blackie Academic & Professional - 1993. - 332p.
2. Иржак В.Г., Розенберг Б.А., Ениколопов Н.С. Сетчатые полимеры.: Наука, 1979. - 248с.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. - К.: Наук. думка, 1990. - 200с.
4. Srivastava A.K., Pradhan Mohan. Synthesis, reactions, and properties of modified epoxy resins // J. Mater. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys. - 1997. - C.37, №4. - P.687-716.
5. Васильев Э.П., Багров Ф.В., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Амиды amino- и нитробензойных кислот - новые модификаторы эпоксидных композиций. // Пласт. массы. - 2000. - №2. - С.21 - 22.
6. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе. Каталог. / Под ред. И.М. Шологона, - Черкассы: НИИТЭХИМ. - 1989. - 56с.
7. Шевчук А.В., Вортман М.Я., Клименко Н.С. и др. Реакционноспособные олигоэферы с электронодонорными фрагментами в цепи. // VII междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. "Олигомеры - 2000": Тез. докл. Пермь - Москва - Черноголовка. - 2000, С.119.
8. Шевчук А.В., Гришук О.И., Шевченко В.В. Аминосодержащие полифункциональные олигомеры как отвердители эпоксидных смол. // VII междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. "Олигомеры-2000": Тез. докл. Пермь - Москва - Черноголовка. 2000, с.119.

Таблиця 2