



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **27775** (13) **U**  
(51) МПК (2006)  
**C07C 279/02** (2006.01)  
**C08G 59/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ГУАНІДИНОВІСНИЙ ОЛІГОМЕР ЯК ОТВЕРДЖУВАЧ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

1

(21) u200708300

(22) 19.07.2007

(24) 12.11.2007

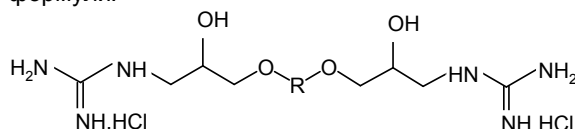
(72) ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, UA, ЛЕМЕШКО  
ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА, UA, КЛИМЕНКО НІНА  
СЕРГІЙВНА, UA, ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ  
ВАСИЛЬОВИЧ, UA

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

(56)

2

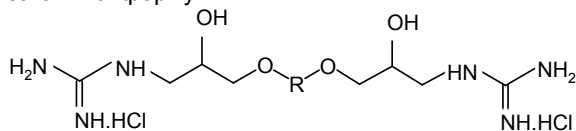
(57) Гуанідиновісний олігомер загальної  
формули:

де R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>;

ММ 490-1280

як отверджувач епоксидних смол.

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

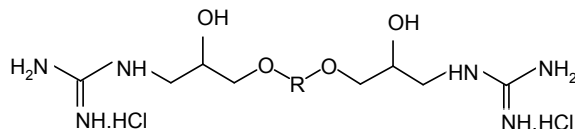
де R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

ММ 490-1280 як отверджувач епоксидних смол

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

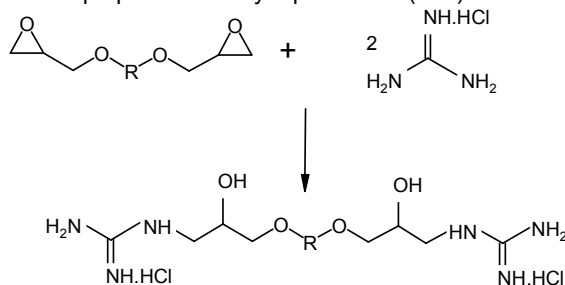
Завданням корисної моделі є синтез  
гуанідиновісних олігомерів як отвердників  
епоксидних смол, а також в суміші з ДЕТА та  
підвищення фізико-механічних характеристик  
(адгезійна міцність при відриві та при зсуві)  
отверденої епоксидної смоли.

Поставлена задача виконується одержанням  
аліфатичних гуанідиновісного олігомеру  
загальної формули:

де R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

ММ 490-1280 як отверджувач епоксидних смол

Як вихідні сполуки були узяті епоксидна смола  
Еpicsote 828 із вмістом епоксидних груп 25%, що  
близько до вмісту таких у диглицидиловому ефірі  
біс-фенолу А, і ДЕТА (продукти фірми Shell).  
Епоксиамінні олігомери були отримані реакцією  
епоксидної смоли ДЕГ-1 з гуанідинхлоридом.  
Регульований надлишок аминної компоненти,  
застосований у реакції, дозволяє отримувати  
олігомери різної молекулярної маси (ММ).



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

(13) U

(11) 27775

(19) UA

азоту, а також вторинні гідроксильні й амінні групи уздовж ланцюга, кількість цих груп збільшується з ростом ММ олігомеру, що підтверджується даними ІЧ-спектроскопії.

Приклад 1 Отримання гуанідиновмісного олігомеру. (сполука 1) У реактор загрузають 30г. епоксидної смоли ДЕГ-1 (м.м. 300) (0,1моля) який розчиняють в етанолі - концентрація 80%, та поступово прикапують спиртовий розчин 10,9г гуанідину (0,2молю) у 10,9г етанолу. Реакцію проводили 2-3 години при 50-60°C.

Контроль за завершеністю реакції проводили титриметричним методом по вмісту епоксидних груп та методом ІЧ спектроскопії по зникненню смуг поглинання епоксидних груп 920см<sup>-1</sup> та титруванням кінцевих аміногруп. ММ отриманого продукту 580.

За аналогічною методикою отримані олігомери при інших співвідношеннях вихідних компонентів. (табл. 1)( сполуки II, III).

В табл. 1.представлені молекулярна маса, вміст аміногруп, логарифмічна в'язкість синтезованих гуанідинвмісних олігомерів.

#### Характеристики синтез

№ Спол по прик	Співвідношення епоксидна смола: гуанідинхлорид в олігомері
I	1:2
II	2:3
III	3:4

Як видно з даних табл. 1 із зростанням ММ олігомеру, знайдений % аміногруп поступово падає, а логарифмічна в'язкість зростає.

Будова синтезованих сполук підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах гуанідиновмісних олігомерів (зникнення смуги поглинання епоксидних груп 920см<sup>-1</sup> та появою полоси поглинання отриманої простої екерної групи С-О-С 1050 та 1250см<sup>-1</sup>) та титруванням аміногруп (% аміногруп визначений - 6,36, теоретично розрахований - 6,53). Дані елементного аналізу - сполуки 1% азоту визначений - 16,56, теоретично розрахований - 17,14% хлору - визначений - 13,71, теоретично розрахований - 14,29,).

Одержані гуанідиновмісні олігомери використовували в чистому вигляді та в суміші з ДЕТА в процентних співвідношеннях 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 0/100 та використовували для отвердження смоли Ерусоте-828 при формуванні адгезійних сполук (співвідношення NH/епоксидна група =1). При цьому спостерігалася гарна сумісність усіх компонентів системи. Отвердження проводили при 80°C протягом 6 годин. Визначали межі міцності при рівномірному відриві ( $\sigma_0$ ) і зрушенні ( $\sigma_c$ ) адгезійних сполук за ДСТ 14759-69 і ДСТ 14760-69. Характер руйнування у всіх випадках був когезійним.

Для отриманих отвердених епоксидних композицій (ОЕК) визначали вміст гель-фракції шляхом екстрагування ацетоном.

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

#### Залежність міцності адгезійного з'єднання при рівномірному відриві та рівномірному зрушенні від вмісту гуанідинвмісного олігомеру

Гуанідиновмісний олігомер, сполука № по прикладу	Вмістгуанідиновмісного олігомеру/ ДЕТА, %	Вміст гель-фракції, %	Адгезія
I	100/0	92	
I	75/25	94	
I	50/50	97	
I	25/75	97	
I	0/100	97	
II	100/0	91	
II	75/25	91	
II	50/50	92	
II	25/75	92	
II	0/100	95	
III	100/0	89	
III	75/25	90	
III	50/50	91	
III	25/75	91	
III	0/100	95	

Згідно з табл. 2, найвищим значенням величини  $\sigma_c$  та  $\sigma_0$  характеризується система, для отвердження якої використовувався олігомер з найбільшою ММ. При вмісті гуанідиновмісних олігомерів у суміші понад 25% зазначені адгезійні характеристики змінюються незначно.

Виходячи з приведеного можна укласти, що визначальний вплив на адгезійні характеристики отвердених гуанідиновмісними олігомерами епоксидних смол за інших рівних умов грає 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 ВТ., Розенберг Б.А., Енгтополов 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., Pragyam 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 олигоэфиры 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., Грищук 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.