



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83605 (13) C2

(51) МПК (2006)

C08G 59/00

C08G 18/02 (2008.01)

C07C 279/02 (2008.01)

C08L 63/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ГУАНІДИНВІСНОГО ЕПОКСІУРЕТАНОВОГО ОЛІГОМЕРУ ЯК ОТВЕРДЖУВАЧА ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

1

(21) а200707879

(22) 12.07.2007

(46) 25.07.2008, Бюл.№ 14, 2008 р.

(72) ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, UA, ЛЕМЕШКО  
ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА, UA, КЛИМЕНКО НІНА  
СЕРГІЇВНА, UA, ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬО-  
ВИЧ, UA(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, UA(56) Srivastava A.K., Pragyam Mohan. Synthesis,  
reactions, and properties of modified epoxy resin //  
J.M.S. - Re.Macromol.Chem.Phys. - 1997. - C37(4). -  
P.687-716

UA 77360 C2, 15.11.2006

SU 1799936 A1, 07.03.1993

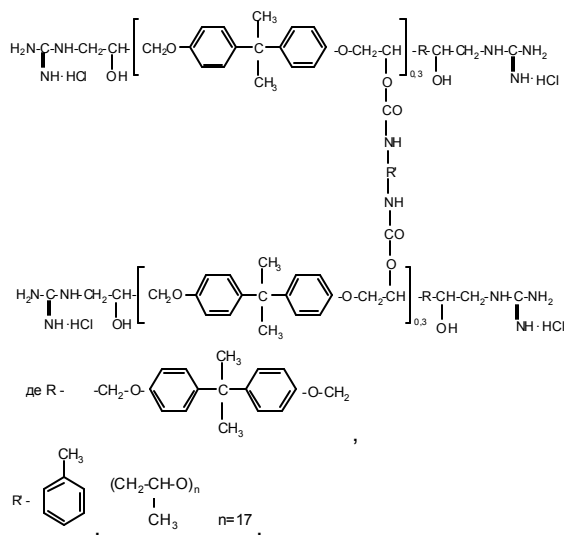
US 4 460 718, 17.07.1984

EP 0 982 366 A1, 01.03.2000

DE 179711224 A1, 24.09.1998

(57) Застосування гуанідинвісного епоксіурета-  
нового олігомеру загальної формули:

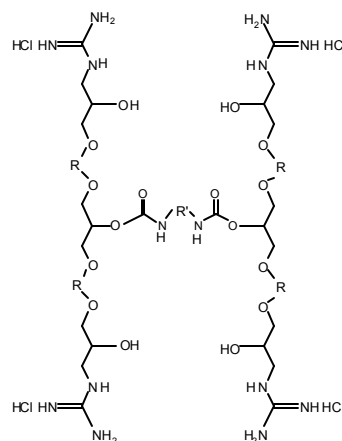
2



MM=1275-1600

як отверджувача епоксидних смол.

Винахід відноситься до гуанідину, його солей,  
комплексів або продуктів приєднання, конкретно  
до гуанідинвісних епоксіуретанових олігомерів  
загальної формули:

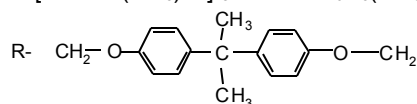


(13) C2

(11) 83605

(19) UA

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



MM-1275-1606

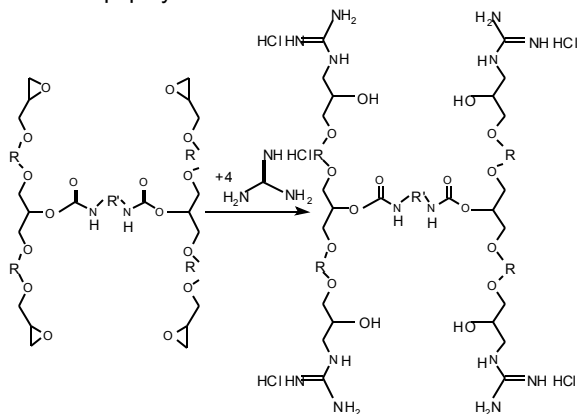
як отверджувач епоксидних смол

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].

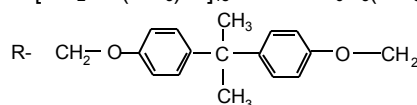
Відомий синтез поліфункціональних олігомерів реакцією епоксидних смол з різними амінами [7, 8]. Олігомерна природа цих сполук, а також наявність у їхньому складі різних типів реакційноздатних і полярних груп робить їх використання як компоненту отвердженої суміші аміноного типу для епоксидних композицій.

Завданням винаходу є синтез гуанідинвмісних епоксиуретанових олігомерів як отверджувачів, а також як отверджувачів в суміші з диетилентріаміном з підвищеними фізико-механічними характеристиками (адгезійна міцність при відриві та при зсуві) отвердженої епоксидної смоли.

Поставлена задача виконується одержанням гуанідинвмісних епоксиуретанових олігомерів загальної формули:



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



MM-1275-1606

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

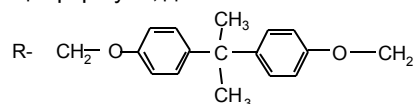
Як видно з представленої формули, дані сполуки є арилаліфатичними простими олігоетерами, що містять на кінцях ланцюга вторинні атоми азоту, а в основному ланцюгу третинні атоми азоту, а також вторинні гідроксильні й амініні групи уздовж

ланцюга. Кількість цих груп збільшується з ростом ММ олігомеру.

Приклад 1. Отримання гуанідинвмісного епоксиуретанового олігомеру (I).

Реакція проходить у дві стадії. На першій стадії отримуємо епоксиуретановий олігомер. В реактор завантажують 15,81г епоксидної смоли ЕД-20 м.м. 420 (0,0376 моля) та 1,21г (0,0695 моля) толулендіізоціанату. 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 17,02г (0,019 моля) епоксиуретанового олігомеру додаємо 7,24г (0,019 моля) гуанідину. Реакцію проводимо в спирті при 80°C. Контроль за завершеністю реакції здійснюють методом ІЧ - спектроскопії (зникнення смуги поглинання епоксидних груп 920 см<sup>-1</sup> та появою полоси поглинання отриманої поліуретанової групи 1580 см<sup>-1</sup>) та титруванням аміногруп (% аміногруп визначений - 9,55, теоретично розрахований - 9,73). Дані елементного аналізу - % азоту визначений - 12,95, теоретично розрахований - 13,20, % хлору - визначений - 10,95, теоретично розрахований - 11,25. По прикладу 1 отриманий гуанідинвмісний епоксиуретановий олігомер указаної вище формули, де

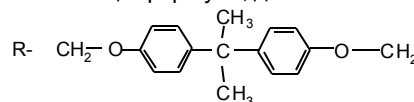


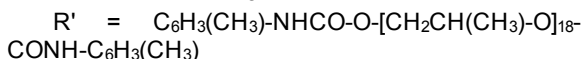
$R' = 2,4\text{-}, 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$

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

На другій стадії отримуємо епоксиуретановий олігомер. До 10,67г епоксидної смоли ЕД-20 (0,025 моля) змішуємо з 5,45г (0,0038 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 16,12 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 920 см<sup>-1</sup> та появою смуги поглинання отриманої поліуретанової групи см<sup>-1</sup>) та титруванням аміногруп (% аміногруп визначений - 7,48, теоретично розрахований - 7,63). Дані елементного аналізу - % азоту визначений - 10,12, теоретично розрахований - 10,33, % хлору - визначений - 8,52, теоретично розрахований - 8,73. По прикладу 2 отриманий епоксиуретановий гуанідинвмісний олігомер указаної вище формули, де





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

Деякі характеристики - вміст аміногруп (АГ) та приведена логарифмічна в'язкість синтезованих епоксиретанових гуанідинвмісних олігомерів представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Деякі характеристики синтезованих гуанідинвмісних епоксиретанових олігомерів

№ спол.	ММ	АГ, %		$\eta_{lg}$ , дл/г
	Розр.	Розр.	Знайд	
I	1275	4,39	4,28	0,07
II	1606	3,49	3,36	0,14

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

Запропоновані гуанідинвмісні олігомери в чистому вигляді або в суміші з ДЕТА в процентних співвідношеннях 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 і використовували для отвердження смоли Еpicsote-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. Помилка виміру не перевищувала 2%. Характер руйнування у всіх випадках був когезійним.

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

В таблиці 2 представлено залежність міцності адгезійного з'єднання при рівномірному відриві та рівномірному зсуві від вмісту гуанідинвмісного епоксиретанового олігомеру та ДЕТА

Таблиця 2

Залежність міцності адгезійного з'єднання при рівномірному відриві та рівномірному зсуві від вмісту гуанідинвмісного епоксиретанового олігомеру та ДЕТА

Гуанідинвмісний епоксиретановий олігомер, № сполуки	Вміст олігомеру та ДЕТА, %	Вміст гель-фракції, %	Адгезійна міцність при відриві, $\sigma_0$ , МПа	Адгезійна міцність при зсуві, $\sigma_c$ , МПа
I	100/0	90	40	25,4
I	75/25	90	40	20,5
I	50/50	92	40	16,4
I	25/75	96	40	8,3
I	0/100	98	20	5,2
II	100/0	91	45	28,8
II	75/25	93	43	24,4
II	50/50	95	45	18,4
II	25/75	97	45	8,9
II	0/100	98	20	5,2

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

Виходячи з приведеного можна укласти, що визначальний вплив на адгезійні характеристики запропонованого гуанідинвмісного 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.

Джерела інформації:

1. Chemistry and technology of epoxy resins / Ed. B.Ellis - London-Glasgow-New York-Tokyo-Melbourne-Madras: Blackie Academic & Professional - 1993. - 332 P.

2. Иржак В.Г., Розенберг Б.А., Еншолопов 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. - 200 с.

4. Srivastava A.K., Pragyana Mohan. Synthesis, reactions, and properties of modified epoxy resins // J. Mater. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys. - 1997. - C37, №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 олигоэфирсы 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 олиго-

меры как отвердители эпоксидных смол. // VII междунар. конф. по химии и физико - химии олигомеров. "Олигомеры - 2000" : Тез. докл. Пермь - Москва - Черноголовка. - 2000, С.119.