



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102985** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C08G 59/00

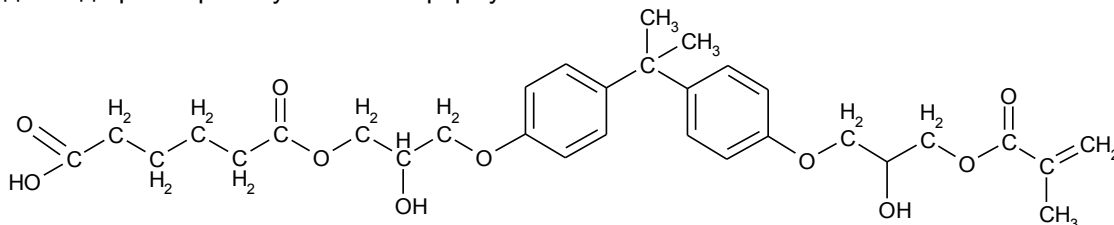
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 05643	(72) Винахідник(и): Братичак Михайло Миколайович (UA), Яцишин Оксана Ігорівна (UA), Гунька Володимир Мирославович (UA), Пиш'єв Сергій Вікторович (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.06.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013 (UA)

(54) МОНОМЕТАКРИЛАТНОКАРБОКСИЛВІСНИЙ ОЛІГОЕСТЕР НА ОСНОВІ ДИГЛІЦИДИЛОВОГО ЕТЕРУ ДІОКСИДИФЕНІЛПРОПАНУ

(57) Реферат:

Монометакрилатнокарбоксилвісний олігоестер на основі диґліцидилового етеру діоксидифенілпропану загальної формули:



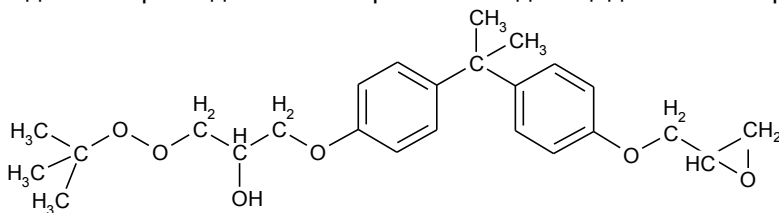
UA 102985 U

Корисна модель належить до хімії високомолекулярних сполук, зокрема функційних олігомерів (смол), які містять в своїй структурі різні за природою функційні групи, які дають можливість використовувати таку сполуку як зв'язуючу речовину в процесах створення композиційних матеріалів. Зокрема, поєднувати між собою високомолекулярні сполуки,

5

отримати їх як за поліконденсаційним, так і за полімеризаційним механізмами.

Відомий пероксидний олігомер на основі дигліцидилового етеру діоксифенілпропану:



Його отримують взаємодією дигліцидилового етеру діоксифенілпропану гідропероксидом трет-бутилу в присутності четвертинних амонійних солей і гідроксиду калію при 323 °C впродовж 22 год. з виходом 97 % [Братичак Мих. Мих., Братичак Мих. Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол. - Львів: В-цтво Національного університету "Львівська політехніка", 2003. - С. 236].

10

Проте, встановлено, що присутня в структурі цієї сполуки пероксидна група при нагріванні розкладається на два вільні радикали. Один з тих радикалів міститься в олігомерній сполуці, а інший трет-бутоксид не зв'язаний із олігомерною сполукою і тому в процесах формування тривимірних структур окремо викликає полімеризацію ненасиченої сполуки, яка міститься в полімерній суміші. Тому такі вироби не є взаємозв'язаними в єдину тривимірну сітку, що впливає на фізико-механічні характеристики отриманих продуктів.

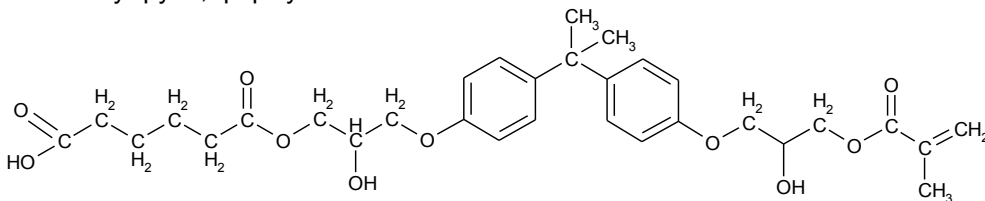
15

В основу корисної моделі поставлена задача одержати сполуку, яка може слугувати зв'язуючою речовиною, в якій всі компоненти суміші будуть зв'язані між собою в єдину тривимірну структуру.

20

Поставлена задача вирішується тим, що вперше синтезовано монометакрилатнокарбоксилвмісний олігоестер на основі дигліцидилового етеру діоксифенілпропану, який містить у своїй структурі реакційноздатні метакрилатну та карбоксильну групи, формули:

25

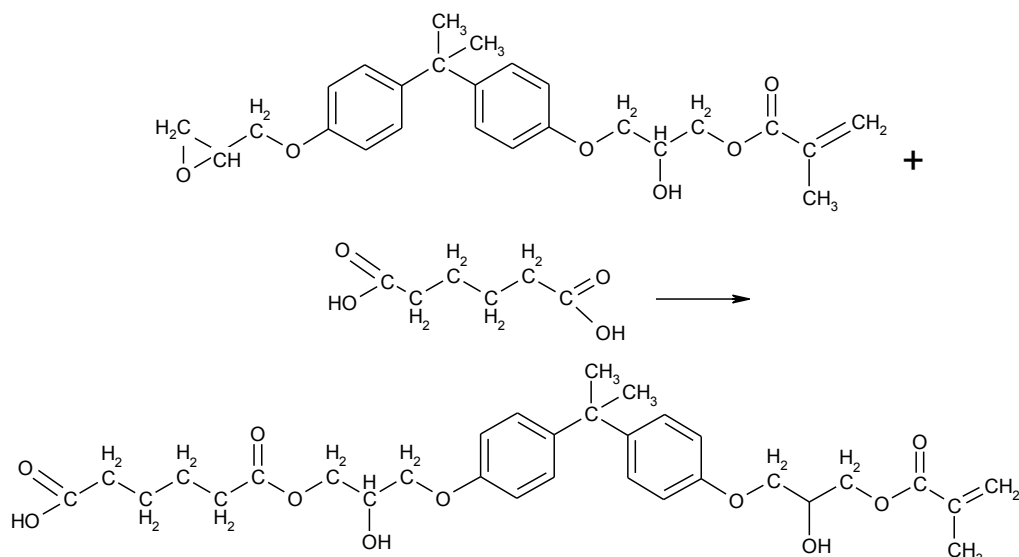


Запропонована нами сполука містить також дві різні за природою реакційноздатні функціональні групи. Карбоксильна група, аналогічно описаному прототипу, може зв'язувати компоненти суміші за конденсаційним механізмом. Ненасичена група в присутності ініціаторів радикальної полімеризації може зв'язуватися із компонентами полімерної суміші, які містять ненасичений подвійний зв'язок. Тому така сполука, на відміну від прототипу, може слугувати зв'язуючою речовиною, в якій всі компоненти суміші будуть зв'язані між собою в єдину тривимірну структуру як за конденсаційним, так і за полімеризаційними механізмами.

30

Монометакрилатнокарбоксилвмісний олігоестер був одержаний взаємодією монометакрилату дигліцидилового етеру діоксифенілпропану з адипіновою кислотою в присутності бензилтриетиламонію хлористого:

35



Для отримання монометакрилатнокарбоксилвмісного олігоестеру використовували:

- монометакрилат дигліцидилового етеру діоксидифенілпропану (одержували взаємодією дигліцидилового етеру діоксидифенілпропану з метакриловою кислотою з урахуванням необхідності збереження вільної епоксидної групи);
- адипінову кислоту (використовували марки "х.ч" без додаткового очищення);
- бензилтриетиламоній хлористий ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$) (використовували марки "ч.д.а." без додаткового очищення).

Вміст карбоксильних груп підтверджували за методикою [Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений /А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко - Л.: Химия. - 1972. - 118-119 с.]. Вміст в синтезованій сполуці епоксидних груп визначено за методикою [Сорокин М.Ф. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ /Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. - М.: Химия, 1971. - 264 с.]. Бромне число -[Сиггя С. Количественный органический анализ по функциональным группам /С. Сиггя, Дж.Г. Ханна. - Москва. "Химия", 1983.]. Молекулярну масу синтезованого олігомеру визначали кріоскопічним методом [Одабашан Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза /Одабашан Г.В., Швец В.Ф. - М.: Химия, 1992. - 240 с.].

Приклад: одержання монометакрилатнокарбоксилвмісного олігоестеру. Монометакрилатнокарбоксилвмісний олігоестер синтезували в тригорлому реакторі у середовищі інертного газу, виходячи із 100 г монометакрилату дигліцидилового етеру діоксидифенілпропану і 32,7 г адипінової кислоти, розчинених у 350 мл. 2-пропанолу, 15,3 г бензилтриетиламонію хлористого (БТЕАХ) у вигляді 60 %-го водного розчину БТЕАХ. Суміш при перемішуванні та нагріванні до 353 К витримували 5 год., охолоджували до кімнатної температури і переносили в ділильну лійку, додавали толуол, вимивали каталізатор і вакуумували за 313 К до 1/3 об'єму від початкової кількості. Залишок виливали у петролейний етер. Отриманий в'язкий продукт (монометакрилатнокарбоксилвмісний олігоестер) висушували спочатку на повітрі, а потім у вакуум-сушильний шафі за температури 303 К до постійної маси. Отримано 115,5 г (вихід 87 %) монометакрилатнокарбоксилвмісного олігоестеру.

Монометакрилатнокарбоксилвмісний олігоестер - в'язкий коричнево-зеленого кольору, розчинний в ацетоні, хлороформі, діоксані та інших органічних розчинниках.

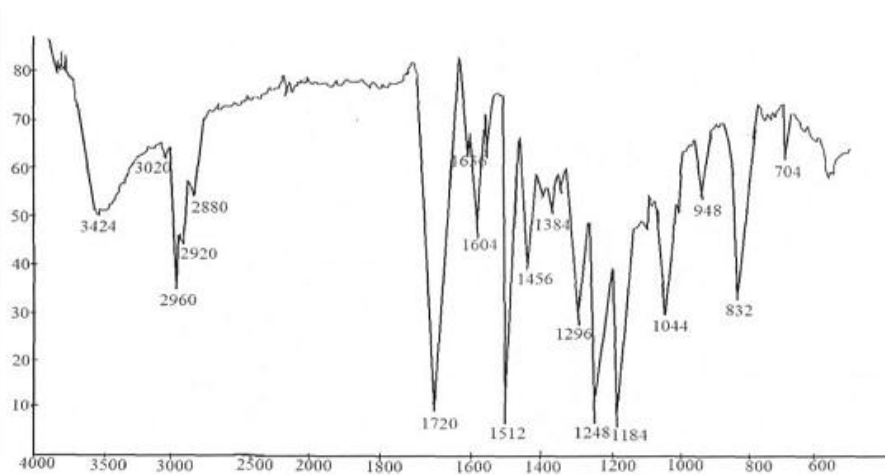
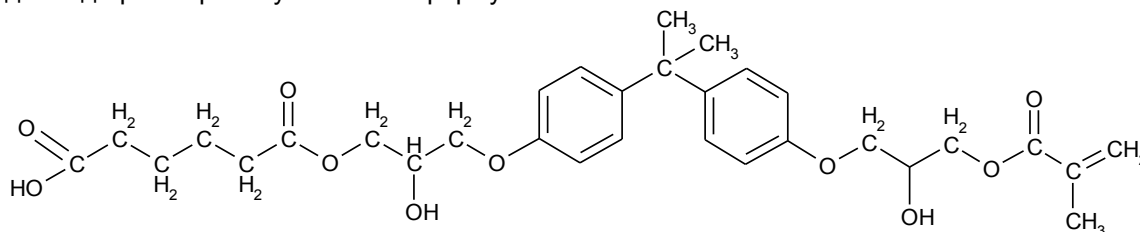
Структуру нової сполуки доведено хімічними та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Продукт характеризувався молярною масою, г/моль (знайдено/обчислено) = 570/572, вмістом карбоксильних груп, % (знайдено/обчислено) = 7,16/7,95, бромним числом, г Br_2 /100 г продукту(знайдено/обчислено) = 25,1/27,97 та не містив епоксидних груп.

У синтезованому олігомері відсутня смуга поглинання при 912 см^{-1} , що вказує на відсутність вільних епоксидних груп, які за вищеподаною реакцією заміщені на карбоксильні фрагменти. Присутність метакрилатного фрагмента в молекулі монометакрилатнокарбоксилвмісного олігоестеру доказана смугою поглинання при 1636 см^{-1} , яка відповідає подвійному зв'язку спряженому з карбонільною групою $\text{C}=\text{O}$. Вільна карбоксильна група у синтезованому продукті доказана валентними коливаннями при 1720 см^{-1} . У вихідному монометакрилаті дигліцидилового етеру діоксидифенілпропану карбонільна група в естерному зв'язку знаходилась при 1728 см^{-1} . Естерний зв'язок в молекулі монометакрилатнокарбоксилвмісного олігоестеру також був підтверджений так званою "естерною смугою" (-C-O-C-) при 1044 і 1296

- 5 cm^{-1} . Про приєднання молекул адипінової кислоти до монометакрилату дигліцидилового етеру діоксифенілпропану внаслідок розкриття епоксидного кільця вказує також збільшення інтенсивності у порівнянні з ІЧ-спектром монометакрилату дигліцидилового етеру діоксифенілпропану смуги поглинання при 3424 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням вторинної ОН групи (креслення).

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Монометакрилатнокарбоксилвмісний олігоестер на основі дигліцидилового етеру діоксифенілпропану загальної формули:



ІЧ-спектр

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601