



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103028** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C08G 59/00

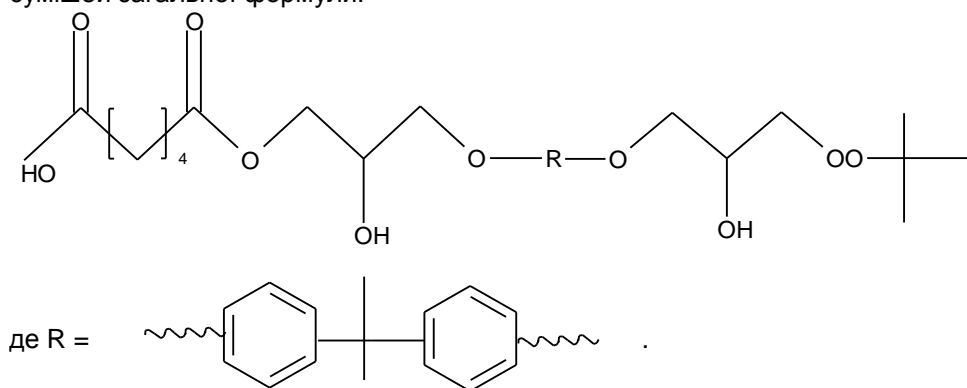
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 06266	(72) Винахідник(и): Братичак Михайло Миколайович (UA), Башта Богдана Богданівна (UA), Астахова Олена Тарасівна (UA), Присяжний Юрій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 24.06.2015	
(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, 79013 (UA)

(54) КАРБОКСИЛВІСНИЙ ПЕРОКСИДНИЙ ОЛІГОМЕР ЯК В'ЯЖУЧА РЕЧОВИНА КОМПОНЕНТІВ ЕПОКСІОЛІГОМЕРНИХ СУМІШЕЙ

(57) Реферат:

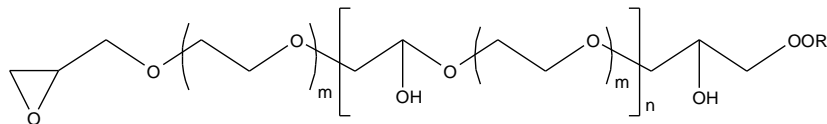
Карбоксилвісний пероксидний олігомер як в'язуча речовина компонентів епоксіолігомерних сумішей загальної формули:



UA 103028 U

Корисна модель належить до хімії високомолекулярних сполук, а саме отримання функційних олігомерів, в структурі яких присутні різні за природою функційні групи, які дозволяють використовувати такі олігомери у виробництві композиційних матеріалів (пластики, бетони, захисні покриття), а саме суміщати різні за природою полімери та олігомери у єдину тривимірну шиту сітку, яка формується як за радикальним так і іонним механізмом.

Відомий епоксидний олігомер з пероксидними групами на основі аліфатичної епоксидної смоли:



де: $m=1-3$;

$n=1-3$;

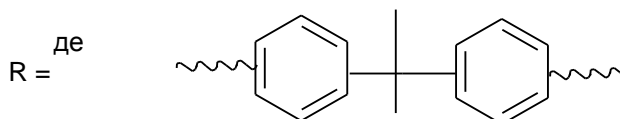
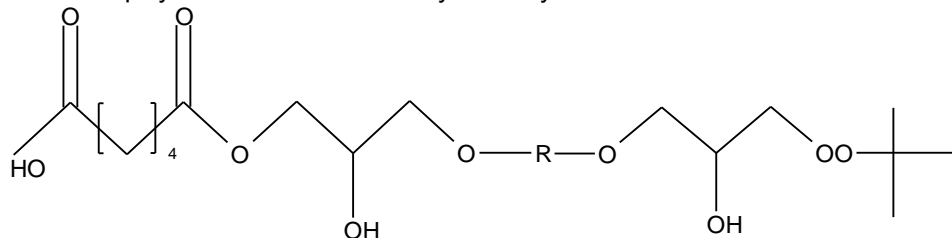
$R = -C(CH_3)_3$ або $-C(CH_3)_2C_2H_5$.

Його синтезують внаслідок оброблення епоксидної смоли на основі етиленгліколю й епіхлоргідрину трет-бутилгідропероксидом в присутності їдкоого калію, при температурі 308-318 K, протягом 190-200 хвилин [А. с. 668300 СССР, М. Кл.² C08G59/14. Эпоксидный олигомер для получения лаковых покрытий / В.А. Пучин, М.М. Братычак (СССР). - № 2104958/23-05; завл. 08.12.74].

Проте відомий олігомер при додаванні у епоксидолігомерну суміш, на основі якої формують захисні покриття (лаки, герметики, клеї), реагує з іншими її компонентами за радикальним механізмом внаслідок розкладу пероксидної групи. При розкладі пероксидної групи утворюються олігомерний та трет-бутоксирадикал. Останній викликає окрему рекомбінацію по подвійних зв'язках. Як наслідок утворюються структури не зв'язані з основною матрицею, які не дозволяють досягнути максимального ступеня зшивки і твердості захисного покриття (негативний вплив на його експлуатаційні характеристики).

В основу корисної моделі поставлена задача отримати олігомер, який буде виконувати роль в'язучої речовини між компонентами полімерної суміші та забезпечить утворення взаємопроникних тривимірних зшитих структур.

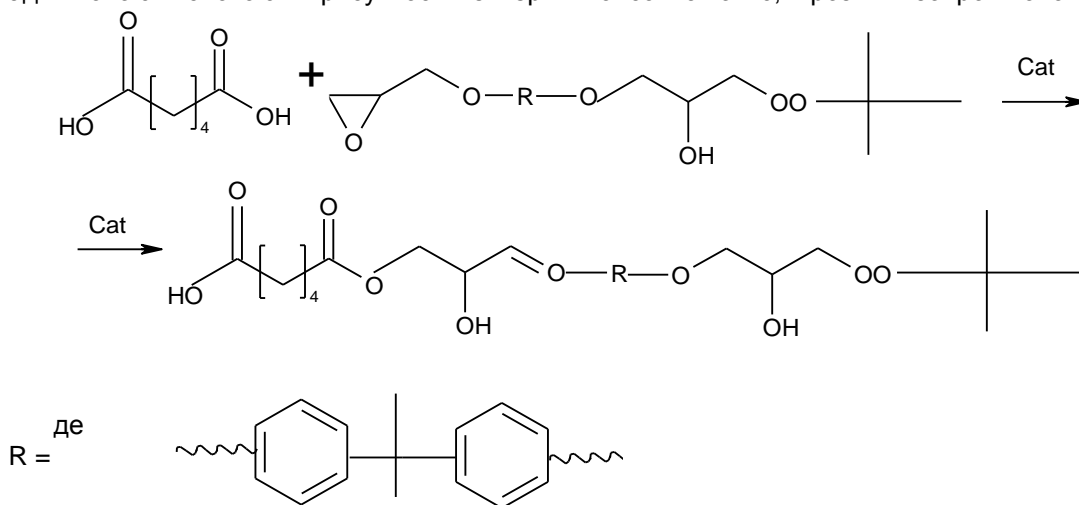
Поставлена задача вирішується тим, що вперше синтезований карбоксилвмісний пероксидний олігомер як в'язуча речовина компонентів епоксидолігомерних сумішей, який одночасно містить у свої структурі реакційноздатну карбоксильну групу та пероксидний фрагмент. Формула синтезованої сполуки наступна:



Запропонований олігомер містить на кінцях молекули дві різні за природою реакційноздатні функційні групи: пероксидну і карбоксильну. Введення такого олігомеру у епоксидолігомерну суміш на основі епоксидної смоли, олігоестеракрилату та поліетиленполіаміну сприятиме додатковому зшиванню її компонентів. Витримування такої суміші за кімнатних температур веде до утворення первинної матриці зшитої структури внаслідок взаємодії епоксидної смоли з поліетиленполіаміном. При нагріванні суміші, внаслідок розкладу пероксидних груп, аналогічно описаному прототипу, матимуть місце реакції полімеризації за радикальним механізмом, як результат утворюватимуться зшиті структури, які міститимуть вільні карбоксильні групи. Така особливість надає можливість прищеплюватися цим структурам до первинної епоксидної матриці, яка утворилася за кімнатних температур, за рахунок взаємодії вторинних гідроксильних

та залишкових епоксидних груп первинної матриці з карбоксильними групами зшитих структур. При цьому всі компоненти суміші будуть зв'язані у зшитій структурі взаємопроникного типу, яка формується як за радикальним, так і іонним механізмом.

Карбоксилвмісний пероксидний олігомер був одержаний взаємодією пероксидного олігомеру, синтезованого на основі діанової епоксидної смоли (вміст епоксидних груп - 24 %), з адипіною кислотою в присутності четвертинної солі амонію, в розчині ізопропілового спирту:



Cat - $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$

Для синтезу карбоксилвмісного пероксидного олігомеру використовували:

пероксидний олігомер (одержували за відомою методикою взаємодією діанової епоксидної смоли марки ЕД-24 з трет-бутилгідропероксидом в присутності четвертинної солі амонію та гідроксиду калію з урахуванням необхідності збереження вільної епоксидної групи);

адипінову кислоту (використовували марки "х.ч." без додаткового очищення);

бензилтриетиламонію хлорид ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$) (використовували марки "ч.д.а.").

Вміст карбоксильних груп у синтезованому олігомері підтверджували за методикою наведеною в [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 визначали за методикою поданою в [Сорокин М.Ф. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ / Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. - М.: Химия, 1971. - 264 с].

Для визначення вмісту активного кисню використовували методику наведену в [Антоновський Л.В. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / Антоновський Л.В., Бузланова М.М. - М.: Химия, 1978. - 112 с].

Молекулярну масу синтезованого олігомеру визначали кріоскопічним методом згідно з методики поданої в [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 карбоксилвмісного пероксидного олігомеру.

В тригорлий реактор з механічним перемішуванням, обладнаний зворотним холодильником і термометром завантажували розчин, що містив 90 г пероксидного олігомеру, розчиненого у 450 мл ізопропілового спирту. Суміш при перемішуванні нагрівали за температури 333 К і додавали 36,0 г адипінової кислоти та 11,0 г бензилтриетиламоній хлориду, розчиненого у 10 мл води. Реакційну масу витримували при 333 К і перемішуванні протягом 12 годин, додавали 450 мл толуолу і переносили у ділільну лійку. Нижній шар відкидали, а верхній - промивали водою до усунення каталізатора. Після відгонки під вакуумом розчинників отримували 39,6 г карбоксилвмісного пероксидного олігомеру з молекулярною масою 560 г/моль (кріоскопія, діоксан), вмістом карбоксильних груп 8,8 % та вмістом активного кисню 2,0 % (вихід 94,2 % на завантаження).

Синтезований олігомер являє собою в'язку прозору речовину світло-жовтого кольору, розчинний в ацетоні, ізопропіловому спирті, хлороформі, діоксані, бензені, толуені та інших органічних розчинниках. Олігомер є стабільним при зберіганні за невисоких температур. При нагріванні такого олігомеру до 403 К він залишається стабільним і лише після досягнення

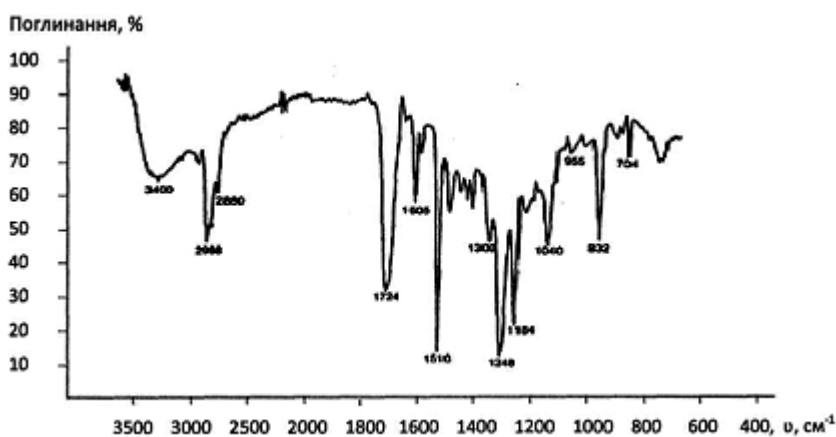
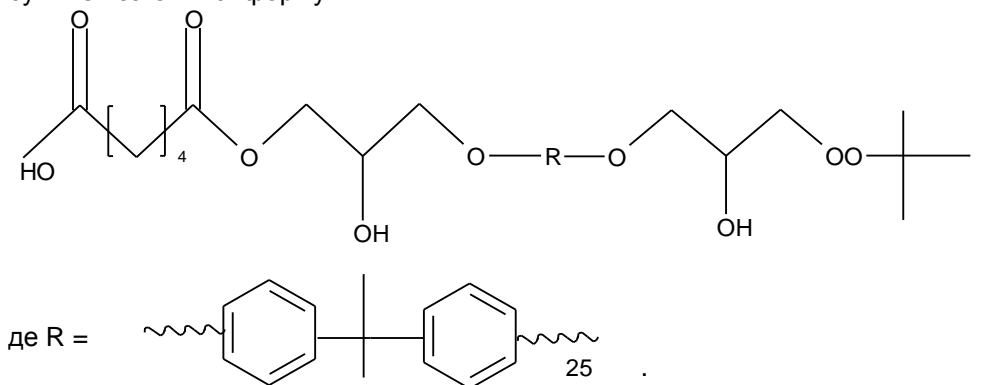
температури 403 К починає злегка втрачати масу і розкладатися з утворенням вільних радикалів, які надалі ініціюють радикальні ланцюгові процеси.

Структуру синтезованої нової сполуки підтверджено ІЧ та ЯМР спектроскопічними дослідженнями. В ІЧ спектрі олігомеру відсутня смуга поглинання при 910 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця. Присутність пероксидних груп підтверджена деформаційними гем-диметильними коливаннями при $1380, 1360\text{ см}^{-1}$, які відносяться до групи $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, що міститься у пероксидному фрагменті. Утворені, внаслідок взаємодії пероксидного олігомеру з адипіною кислотою, естерні зв'язки, на відміну від вихідного пероксидного олігомеру, підтверджені смугами поглинання при 1724 см^{-1} , $1248, 1040\text{ см}^{-1}$.

Крім того наявність вказаних вище функційних груп в структурі синтезованого олігомеру підтверджена ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопічними дослідженнями. В його структурі появляється сигнал протонів при $1,30\text{ м. ч.}$, що вказує на наявність в синтезованому продукті пероксидного фрагмента. В ^{13}C спектрах знайдено сигнали при 31 м. ч. , що вказує на присутність в таких сполуках пероксидного фрагмента $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-$, присутність вторинних гідроксильних груп та естерних зв'язків підтверджена сигналами при $76-78\text{ м. ч.}$

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Карбоксилвмісний пероксидний олігомер як в'язуча речовина компонентів епоксіолігомерних сумішей загальної формули:



Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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