

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук
Кваліфікаційна робота
Вербового Антона Володимировича
«Синтез нових епоксидних смол на основі 2,2'-сульфандіілдіфурану»

на здобуття освітнього ступеня « Бакалавр »
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
д. х. н., проф. Олексій КОЛЕНДО

Допустити до захисту:
завідувач кафедри, д.х.н., професор
“ ____ ” _____ 2023 р.

Ірина САВЧЕНКО

Київ – 2023

Анотація

Вербовий А.В. Синтез нових епоксидних смол на основі 2,2'-сульфандіїлдіфурану – кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня бакалавра за спеціальністю 102 «Хімія» (спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук») – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м.Київ, 2023.

Були синтезовані дві епоксидні смоли на основі 2,2'-сульфандіїлдіфурану. Як вихідна речовина для одержання мономерів був використаний 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбальдегід). Також було синтезовано дигліцидиловий ефір бісфенолу А (ДГЕБА). Структуру отриманих мономерів було підтверджено за допомогою ¹H ЯМР спектроскопії. Для затвердження було використано 4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновий ангідрид. В результаті були отримані два нових термореактивних пластики і перевірені їх механічні властивості за допомогою динамічного механічного аналізу і порівняні з ДГЕБА. Було підтверджено можливість заміни полімерів, виготовлених з використанням нафти, полімерами, зроблених з використанням відновлювальних ресурсів.

Ключові слова: фуран, епоксиди, термореактивні пластики, альтернативи ДГЕБА, динамічний механічний аналіз.

Abstract

Verbovyi A.V. Synthesis of new epoxy resins based on 2,2'-sulfanediylldifuran - qualifying work for obtaining a bachelor's degree in specialty 102 "Chemistry" (specialization "Chemistry of high molecular compounds") - Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, 2023.

Two epoxy resins based on 2,2'-sulfanedioldifuran were synthesized. 5,5'-thiobis(furan-2-carbaldehyde) was used as a starting material to obtain the monomers. Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) was also synthesized. The structure of the obtained monomers was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. 4-methylcyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride was used as a curing agent. As a result, two new thermosetting plastics were obtained, and their mechanical properties were checked using dynamic mechanical analysis and compared with DGEBA. The possibility of replacing polymers made using oil with polymers made using renewable resources was confirmed.

Keywords: furan, epoxies, thermosetting plastics, DGEBA alternatives, dynamic mechanical analysis.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
Вступ	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	7
1.1 Загальні відомості про епоксидні смоли	7
1.1.1 Загальні відомості	7
1.1.2 Затверджувачі та механізми отверднення епоксидів	10
1.2 Епоксиди на основі ДГЕБА	12
1.2.1 Особливості процесу синтезу ДГЕБА	12
1.2.2 Модифікації ДГЕБА епоксидів	15
1.3 Синтез та властивості нових епоксидів на основі фурану. Порівняння з епоксидними смолами на основі ДГЕБА	17
1.4 Виробництво інших епоксидів на біооснові	21
1.5 Бісфенол А вплив на здоров'я людей, інших живих організмів та на навколишнє середовище	24
РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина	26
2.1 Синтез біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану	26
2.2 Синтез біс(оксиран-2-ілметил) 5,5`тіобіс(фуран-2-карбоксилату)	27
2.3 Синтез ДГЕБА	29
2.4 Затвердження Епоксидів	30
2.5 ДМА(Динаміко-Механічний Аналіз)	31
2.6 Методи дослідження	32
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних	32
3.1 Аналіз даних отриманих за допомогою ДМА	32
Висновки	36
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	37
Додатки	39

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Скорочена назва	Повна назва
МННРА	4-метилциклогексан-1 2-дикарбоновий ангідрид
БФА	4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропан(Бісфенол А)
ДГЕБА	Дигліцидиловий ефір бісфенолу а
НТРВ	Полібутадієновий каучук
МДА	Метилендифенілдіізоціанат
ГН	Глутаронітрил
ДСК	Диференціальна скануюча калориметрія
ПЕБФ	Полі(етилен біфураноат)
ДМА	Динамічно-механічний аналіз
ДСК	Диференціальна скануюча калориметрія
ТШХ	Тонкошарова хроматографія
D230	Діамінополіпропіленгліколь

Вступ

Сучасний світ постійно шукає нові матеріали та технології, які б допомагали вирішувати актуальні проблеми та задовільняли би потреби суспільства. Одним із напрямків, що набуває все більшого значення, є розробка термореактивних пластиків, які знайшли широке застосування у багатьох галузях людської діяльності. Їх унікальні властивості, такі як висока міцність, стійкість до тепла та хімічних впливів, роблять їх незамінними в авіаційній, автомобільній, електронній та інших промисловостях.

Проте, однією з основних проблем, пов'язаних з багатьма сучасними пластиками, є їх негативний вплив на навколишнє середовище. Більшість з них виготовляються з використанням сировини, отриманої з непоновлювальних джерел, таких як нафта. Це призводить до використання обмежених ресурсів та викиду шкідливих речовин у природу під час виробництва та після використання.

Представлена робота присвячена синтезу нових реактопластів на основі дігліцидилових похідних на основі 2,2'-сульфандіілдифурану. Як отверджувач смол використано 4-МННРА (4-метилциклогексан-1 2-дикарбоновий ангідрид). Фуран, основний компонент, отримують з деревини, що є екологічно чистим та відновлювальним джерелом. Порівняно з реактопластами, виготовленими на основі широко використовуваного Бісфенол А, для виготовлення якого використовують бензол, який отримують з нафти.

Метою моєї роботи є доведення того, що реактопласти, отримані на основі екологічно чистих та відновлювальних джерел, можуть успішно замінити більш шкідливі для навколишнього середовища реактопласти, маючи при цьому схожі механічні властивості.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Загальні відомості про епоксидні смоли

1.1.1 Загальні відомості

Епоксидні смоли були відкриті в 1909 році Прілещаєвим. Епоксидні смоли визначаються як низькомолекулярні преполімери, що містять більше однієї епоксидної групи.[2] (рис.1.1)[3]

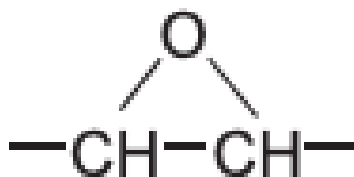


Рисунок 1.1 Епоксидна група.

Для створення поперечно-зшитої структури необхідна наявність двох або більше таких груп на молекулу смоли-попередника. Не епоксидна частина молекули може бути аліфатичною, циклоаліфатичною або ароматичною. Крім того, вона може бути неуглеводневою і, можливо, полярною. Вона також може бути ненасиченою. Те ж саме стосується зшиваючих агентів, так що можна отримати зшиті продукти великої різноманітності.[3]

Найбільш часто використовуваною смолою є дигліцидиловий ефір бісфенолу А, (ДГЕБА).(рис.1.2) На його частку припадає понад 70% усіх епоксидних смол, що використовуються[3]

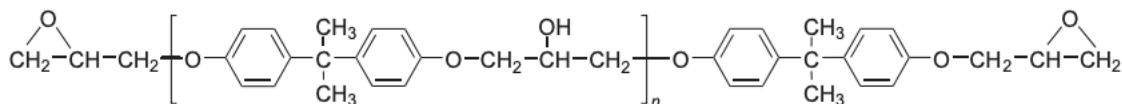


Рисунок 1.2 Епоксидна смола на основі ДГЕБА.

Тричленне епоксидне кільце сильно напружене, отже реагує з багатьма хімічними речовинами, особливо з донорами протонів. Можуть відбуватися реакції як на схемі 1.1.[3]

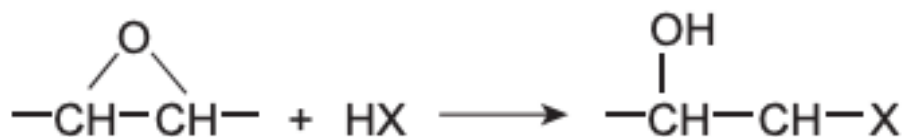


Схема 1.1 Приклад розкриття епоксидного кільця.

Епоксидна група утворює поперечні зв'язки за допомогою механізму конденсації з декількома системами затверджувачів, серед яких вторинні аміни та ангідриди кислот є найважливішими. З відповідним каталізатором, таким як трифторид бору або третинний амін, епоксиди також можуть полімеризуватися самотійно. Епоксидні смоли були першими комерційними реактопластами, які дозволяли подовжувати ланцюг і зшивати без усунення продуктів конденсації, таких як вода. Вони також демонструють меншу усадку при затвердінні, ніж багато інших типів термореактивних матеріалів. Недоліки епоксидних смол включають необхідність нагрівання багатьох прекурсорів перед початком процесу та той факт, що швидкість затвердіння нижча, ніж для систем, що затверджуються вільними радикалами, таких як ненасичені полієфіри. Більше того, розробка систем епоксидних смол часто вимагає спеціального досвіду, і може знадобитися отримати базові епоксидні смоли та затверджувачі від різних виробників[3].

З моменту створення епоксидні смоли були предметом багатьох патентів і технічних публікацій. Безсумнівно, що це одні з найпопулярніших комерційно доступних термореактивних смол. Широкий інтерес до епоксидних смол виник через наявність багатьох різних властивостей. Хімічний склад є унікальним серед термореактивних полімерів. На відміну від формальдегідних смол, під час затвердіння не виділяються леткі речовини. Це означає, що для технологій виготовлення, які зазвичай використовуються для цих матеріалів, необхідний мінімальний тиск. Усадка набагато менша, ніж у полімеризації вінілу, що використовується для затвердіння ненасичених полієфірних смол. Це означає зниження напруги в

затверділому продукті. Крім того, знання хімічного складу дозволяє проводити отвердження в широкому діапазоні температур і контролювати ступінь зшивання. Це відіграє важливу роль у фізичних властивостях[1].

Залежно від хімічної структури та умов затвердіння, властивості епоксидних смол можуть різнитися. Вони можуть мати різну в'язкість, хімічну стійкість, механічні властивості (гнучкість, міцність, твердість), термостійкість і електричний опір. Незатверділі смоли можуть бути у рідкому або твердому стані, що дає виробнику широкий вибір умов обробки. [1]

Епоксидні смоли - це універсальні хто? і знаходять застосування в різних галузях промисловості. У лакофарбовій промисловості епоксидні смоли використовуються як ефективні антикорозійні покриття завдяки своїм чудовим властивостям, таким як легкість обробки, висока безпека, хімічна стійкість, міцність і адгезія до різних основ. Їх зазвичай наносять на металеві банки та контейнери, щоб запобігти іржавінню. Епоксидні смоли також використовуються для покриття підлоги. У клейовій промисловості епоксидні клеї, відомі як «конструкційні клеї», відіграють важливу роль у склеюванні високоміцних матеріалів у таких галузях, як авіакосмічна, автомобільна та виробництво спортивного обладнання. Епоксидні системи використовуються в промислових інструментах для заміни традиційних матеріалів, пропонуючи покращену ефективність процесу та економічну ефективність. Армовані волокнами епоксидні композити ефективні при ремонті металевих компонентів і виконують роль несучих елементів у балонах для зберігання водню. Епоксидні смоли широко використовуються в аерокосмічній промисловості завдяки своїм адгезійним властивостям і економічній ефективності, особливо якщо вони армовані високоміцними волокнами. В електронній промисловості склади епоксидної смоли використовуються в різних електричних компонентах як чудові ізолятори, що захищають від короткого замикання, пилу та вологи. Епоксидні формувальні суміші та композити з наповнювачами використовуються для

інкапсуляції та матеріалів підкладки, відповідно, в електронних упаковках. Завдяки своїм унікальним властивостям епоксидні смоли також мають значне застосування в біомедичних системах, таких як пов'язки для ран, судинні трансплантати та серцеві клапани. Загалом, епоксидні смоли мають різноманітне застосування в покриттях, аерокосмічній, електронній та біомедичній промисловості, і їхні властивості можна покращити шляхом включення різних добавок.[2]

1.1.2 Затверджувачі та механізми отверднення епоксидів

Епоксидна група може хімічно зв'язуватися з іншими молекулами, утворюючи велику тривимірну мережу. Цей процес, який називається затвердінням, перетворює рідку смолу на тверду. Смола повинна бути зшита в тривимірну нерозчинну та неплавку сітку. Вибір зшиваючого агента залежить від методу й умов обробки та необхідних властивостей. Широко використовуються два типи затверджувачів: каталітичні системи та поліфункціональні зшиваючі агенти, які зв'язують молекули епоксидної смоли разом (ко-реактивні системи). Деякі системи можуть включати як каталітичні, так і конденсаційні системи. Каталітичний затверджувач функціонує як ініціатор процесу гомополімеризації смоли. Амінні затверджувачі можуть зшивати епоксидну смолу за допомогою каталітичного механізму або шляхом утворення мостів між молекулами епоксиду. Загалом, первинні та вторинні аміни діють як ко-реактивні затверджувачі, тоді як третинні аміни є, по суті, каталітичними. Первинні та вторинні аліфатичні поліаміни добре твердіють при кімнатній температурі зі смолами типу ДГЕБА. Модифіковані аліфатичні поліаміни є кращими затверджувачами і мають такі властивості як: нижча токсичність, нижча екзотермія у великих виливках, покращена гнучкість і довший термін придатності. Встановлено, що циклоаліфатичні аміни збільшують життєздатність. Ароматичні

поліаміни реагують повільніше, ніж аліфатичні поліаміни, і вимагають високотемпературного затвердіння.

Порівняно з системами з аміним твердінням, системи з кислотним зміцненням дають нижчу екзотермію під час затвердіння. На практиці перевагу надають ангідридам кислот, оскільки останні виділяють більше води під час затвердіння, що призводить до спінювання продукту. Відбувається як естерифікація, так і етерифікація. Реакція затвердіння ангідридами каталізується третинним аміном за цвітеріонним механізмом(схема 1.2[5]). Епоксидно-ангідридні системи демонструють низьку в'язкість, тривалий термін життєдіяльності та незначну усадку при затвердінні при високій температурі. Затверділа система демонструє хороші механічні та електричні властивості. [4]

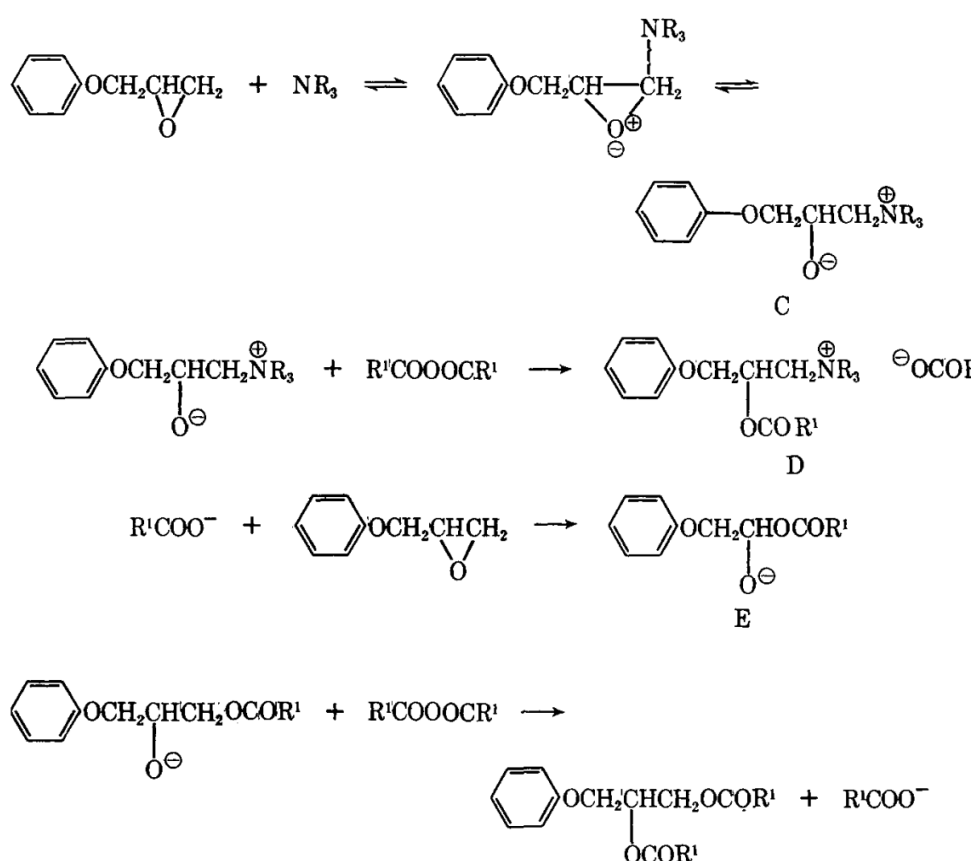


Схема 1.2 Реакція затвердіння ангідридами каталізоване третинним аміном за цвітеріонним механізмом.

У [7] авторами як отверджувач використанно первинний амін. Поєднання епоксиду та первинного аміну призводить до двох основних реакцій (Схема 1.3). Перший - це очікувана атака епоксидної групи первинними амінами. Коли решта вторинних атомів водню з'єднується з другою молекулою епоксиду, утворюється точка розгалуження. В результаті розгалуження термореактивні смоли стають твердими, тобто неплавкими і нерозчинними. Зрештою молекулярні ланцюги з'єднуються разом у сітки фактично нескінченної молекулярної маси. Скорочення об'єму, яке відбувається під час затвердіння, є результатом обміну ван-дер-ваальсових «зв'язків» на коротші ковалентні зв'язки.

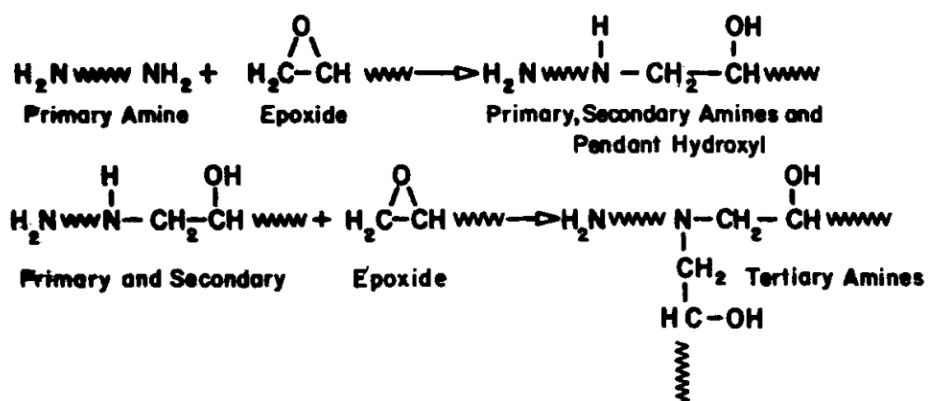


Схема 1.3 Поєднання епоксиду та первинного аміну.

1.2 Епоксиди на основі ДГЕБА

1.2.1 Особливості процесу синтезу ДГЕБА

Більшість комерційно важливих епоксидних смол отримують реакцією сполучення сполук, що містять принаймні два активних атоми водню з епіхлоргідрином з подальшим дегідрогалогенуванням (Схема 1.4) [6]

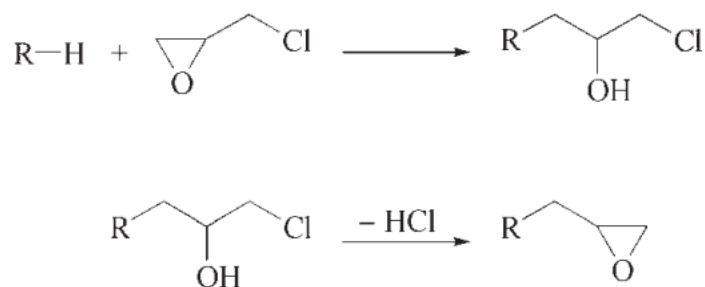


Схема 1.4 Утворення епоксиду за допомогою реакції з епіхлоргідрином.

До них належать поліфенольні сполуки, моно- та діаміни, амінофеноли, гетероциклічні іміди та амідни, аліфатичні діоли та поліоли і димерні жирні кислоти. Епоксидні смоли, отримані з епіхлоргідрину, називаються смолами на основі гліцидилу.[6]

Альтернативно, епоксидні смоли на основі епоксидованих аліфатичних або циклоаліфатичних дієнів отримують прямим епоксидуванням олефінів надкислотами (Схема 1.5)[6]



Схема 1.5 Пряме епоксидуванням олефінів надкислотами.

Приблизно 75 % епоксидних смол, які зараз використовуються в усьому світі, отримують з ДГЕБА. Таке домінування на ринку епоксидних смол на основі бісфенолу А є результатом поєднання їх відносно низької вартості та чудових характеристик у багатьох застосуваннях. [6]

Сам епіхлоргідрин або 3-хлор-1,2-епоксидний пропан зазвичай отримують з пропілену хлоруванням до аллілхлориду з наступною обробкою хлорноватистою кислотою. При цьому утворюється гліцерин дихлоргідрин, який дегідрохлорується гідроксидом натрію або гідроксидом кальцію (Схема 1.6).[6]

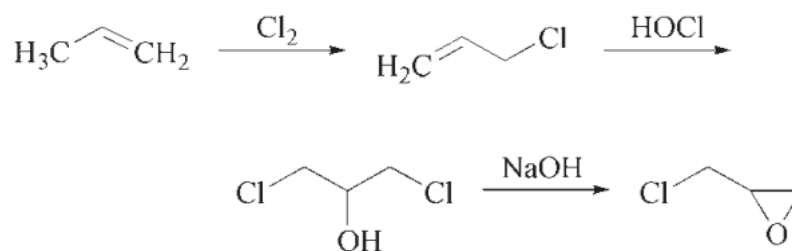


Схема 1.6 Отримання епіхлоргідрину з пропілену хлоруванням до аллілхлориду з наступною обробкою хлорноватистою кислотою.

Бісфенол А (т.пл. 153 °C), або 2,2-біс(п-гідроксифеніл)пропан, отримують з 2 молей фенолу та 1 моля ацетону[6] (Схема 1.7)

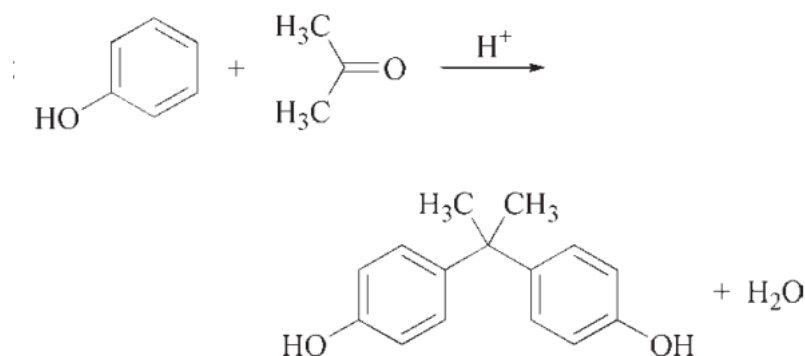


Схема 1.7 Синтез Бісфенолу А реакцією 2 молей фенолу та 1 моля ацетону.

Рідкі епоксидні смоли на основі бісфенолу А готують у двоетапній послідовності реакції з епіхлоргідрину та бісфенолу А. Першим кроком є каталізоване основами з'єднання бісфенолу А та епіхлоргідрину з утворенням хлоргідрину. Основи, які можуть бути використані для каталізації цієї стадії, включають гідроксид натрію, солі літію та солі четвертинного амонію. Дегідрогалогенування проміжного продукту хлоргідрину стехіометричною кількістю основи дає гліцидиловий ефір. Виробничі процеси можна розділити на дві широкі категорії відповідно до типу каталізатора, який використовується для реакції епіхлоргідрину та бісфенолу А.[6]

Процес їдкого з'єднання. У цьому процесі каустик використовується як каталізатор для розкриття нуклеофільного кільця (реакція сполучення)

епоксидної групи на первинному атомі вуглецю епіхлоргідрину фенольною гідроксильною групою і як дегідрохлоруючий агент для перетворення хлоргідрину в групу епоксиду, як показано на схемі 1.8. Відносний вихід більше 85%[6]

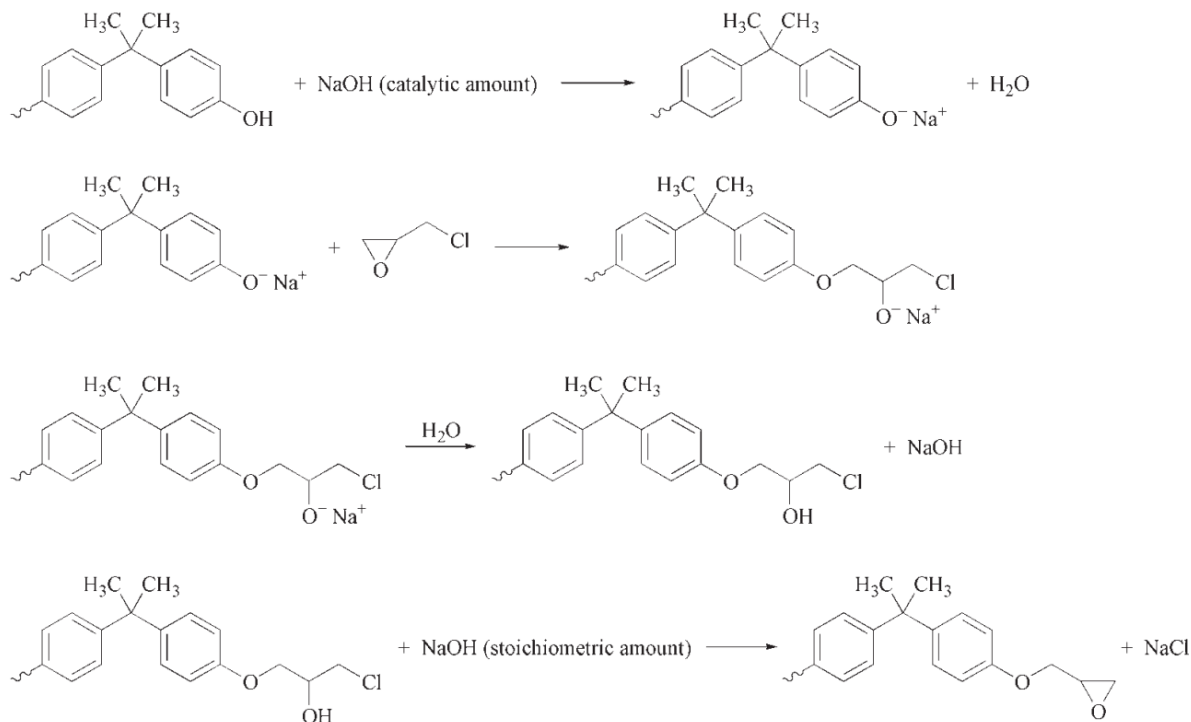


Схема 1.8 Утворення рідких епоксидних смол на основі бісфенолу А за процесу їдкого з'єднання.

Альтернативно, реакцію з'єднання та дегідрохлорування можна проводити окремо за допомогою каталізаторів міжфазного сполучення, таких як солі четвертинного амонію, які не є достатньо сильними основами, щоб сприяти дегідрохлоруванню. Після завершення реакції з'єднання додають каустик для проведення стадії дегідрохлорування. Відносний вихід більше 90 % [6]

1.2.2 Модифікації ДГЕБА епоксидів

У [8] досліджується ефект введення рідкого полібутадієнового каучуку (НТТВ) з функціональними кінцями в матрицю епоксидної смоли,

отверждену ангідридним затверджувачем. Включення НТРВ викликає затримку полімеризації та часу утворення гелю, що пояснюється зниженою концентрацією реагуючих речовин і підвищеною в'язкістю. Реологічний аналіз підтверджує підвищену в'язкість внаслідок додавання каучуку. Щільність зшивання епоксидної матриці зменшується з додаванням НТРВ під час полімеризації твердіння. Механічні властивості чистої епоксидної смоли змінюються залежно від масового вмісту гуми. Еластомерна природа каучуку знижує міцність на розрив, але підвищує тріщиностійкість, досягаючи максимуму з вмістом НТРВ 10 частин (за вагою) на кожні 100 частин загальної смоли в епоксидній матриці. Доданий каучук входить в епоксидну матрицю, роблячи її більш гнучкою та допускаючи деформацію під час зсуву, що призводить до покращення міцності. Завдяки рівномірно розподіленим частинкам каучуку максимальна ударна здатність спостерігається при такому ж вмісту каучуку. Ударна в'язкість зростає з нижчими температурами затвердіння завдяки зменшенню росту частинок внаслідок більш швидкого затвердіння за вищих температур. Однак з додаванням каучуку властивості на вигин знижуються.

Погані механічні характеристики модифікованих епоксидних смол із вмістом каучуку понад 10 мас.% пов'язані з більшими частинками. В'язкопружна поведінка демонструє мінімальні зміни температури переходу порівняно з чистою епоксидною смолою, при цьому розділені на фази гумові домени зменшують щільність зшивання.

У дослідженні [9] для підвищення міцності затверділої системи ДГЕБА/МДА використовувався глутаронітрил (ГН) як подовжувач ланцюга. Кінетику затвердіння вивчали за допомогою двох різних аналізів ДСК, а також вимірювали механічні та термічні властивості. З додаванням ГН енергія активації трохи збільшилася, але швидкість затвердіння зменшилася. Це тому, що ГН порушує реакцію між епоксидними та амінними групами. Ударна міцність зросла, але температура склування (T_g) і температура теплової деформації (ГН) зменшилися зі збільшенням вмісту ГН.

У [10] автори виготовили серію нанокомпозитів з пам'яттю форми на основі ДГЕБА та МННРА як затверджувача багатошарових вуглецевих нанотрубок з різними стехіометричними співвідношеннями ДГЕБА / МННРА від 0,5 до 1,2 та вмістом наповнювача 0,25 і 0,75% мас. Підготовлені матеріали демонструють широкий діапазон температур склування (T_g) приблизно 65–140 °С, високий модуль пружності при вигині (E) при кімнатній температурі до приблизно 3,0 ГПа, високе максимальне напруження (σ_m) до приблизно 30 МПа, високу деформацію при розриві (ϵ_b) вище 10%, і швидке відновлення 32 с. Результати показують, що невелика кількість багатошарових вуглецевих нанотрубок (0,75 мас. %) може значно підвищити всі три ключові механічні властивості (E , σ_m і ϵ_b) при температурах, близьких до T_g , швидкість відновлення та стабільність повторення циклів пам'яті форми. Усі ці чудові переваги роблять матеріали хорошими кандидатами для застосування в аерокосмічній та інших важливих сферах.

1.3 Синтез та властивості нових епоксидів на основі фурану. Порівняння з епоксидними смолами на основі ДГЕБА

Відновлювані альтернативи нафтовим термореактивним полімерам привертають значну увагу через їх потенційний позитивний економічний та екологічний вплив. Нові матеріали мають наслідувати жорстку фенільну структуру існуючих високоефективних термореактивних мономерів. Фурани, отримані з целюлози та геміцелюлози, перспективні кандидати для заміни фенілу. Синтез діепоксидних смол на основі фурану є складним завданням, і необхідно провести прямі порівняння властивостей термореактивних смол, отриманих з використанням аналогів епоксидних мономерів фураніла та феніла. У [11] були синтезовані аналогічні діепоксидні мономери на основі фуранілу та фенілу, а також отримані реактопласти з використанням амінних затверджувачів. Дослідження структурних властивостей показало, що

полімери на основі фурану мають покращену T_g ($\Delta = 8\text{--}16\text{ }^\circ\text{C}$) і покращений модуль склоподібності ($\Delta = 0,1\text{--}0,6\text{ ГПа}$) порівняно з їхніми феніловими аналогами.

У дослідженні [12] було синтезовано диєпоксидний мономер на основі фурану 2,5-біс[(оксиран-2-ілметокси)метил]фуран (БОМФ) з 2,5-біс(гідроксиметил)фурану (БМНФ). Метил надієвий ангідрид (МНА) використовувався як затверджувач у трьох різних співвідношеннях епоксид/ангідрид у присутності 2-метилімідазолу, обраного як найкращий ініціатор. (Схема 1.9)

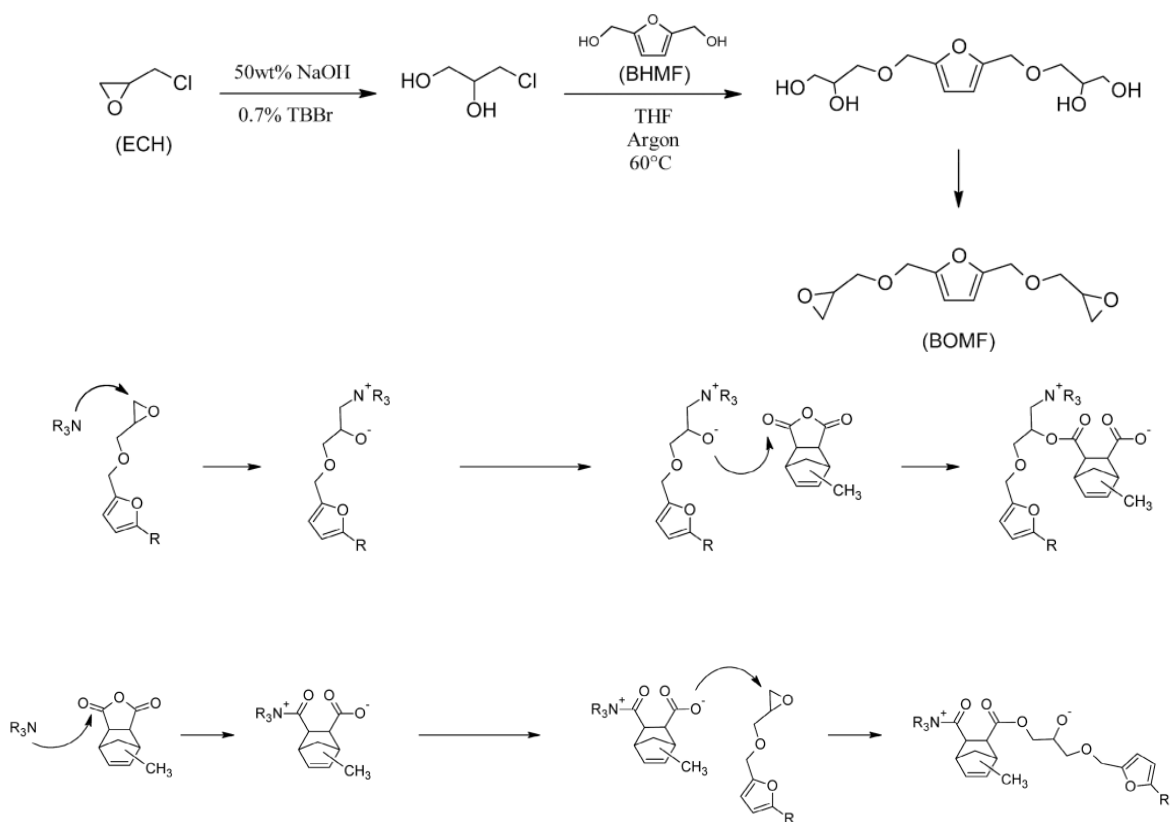


Схема 1.9 Синтез 2,5-біс[(оксиран-2-ілметокси)метил]фуран з подальшим затвердженням за допомогою метил надієвого ангідриду присутності 2-метилімідазолу

Аналіз ДМА було проведено для визначення в'язкопружних властивостей і щільності зшивання синтезованих систем. На рисунку 1.3 показано порівняння кривих E' , E'' і $\tan \delta$ різних систем БОМФ-МНА. ((a) Модуль зберігання, (b) модуль втрат і (c) $\tan \delta$, оцінені за допомогою аналізу

ДМА досліджених термореактивних зразків.) Значення модулів як у скляній, так і в гумоподібній областях наведено в таблиці 1.1. Загальні результати показали, що синтезовані на основі фурану смоли мають хороші хіміко-фізичні властивості і можуть бути запропоновані як ефективна альтернатива традиційним смолам на основі бісфенолу. Крім того, шляхом зміни відносних складів і температурних умов, що використовуються для затвердіння систем, властивості кінцевих матеріалів можна модулювати залежно від характеристик, необхідних для конкретного застосування.

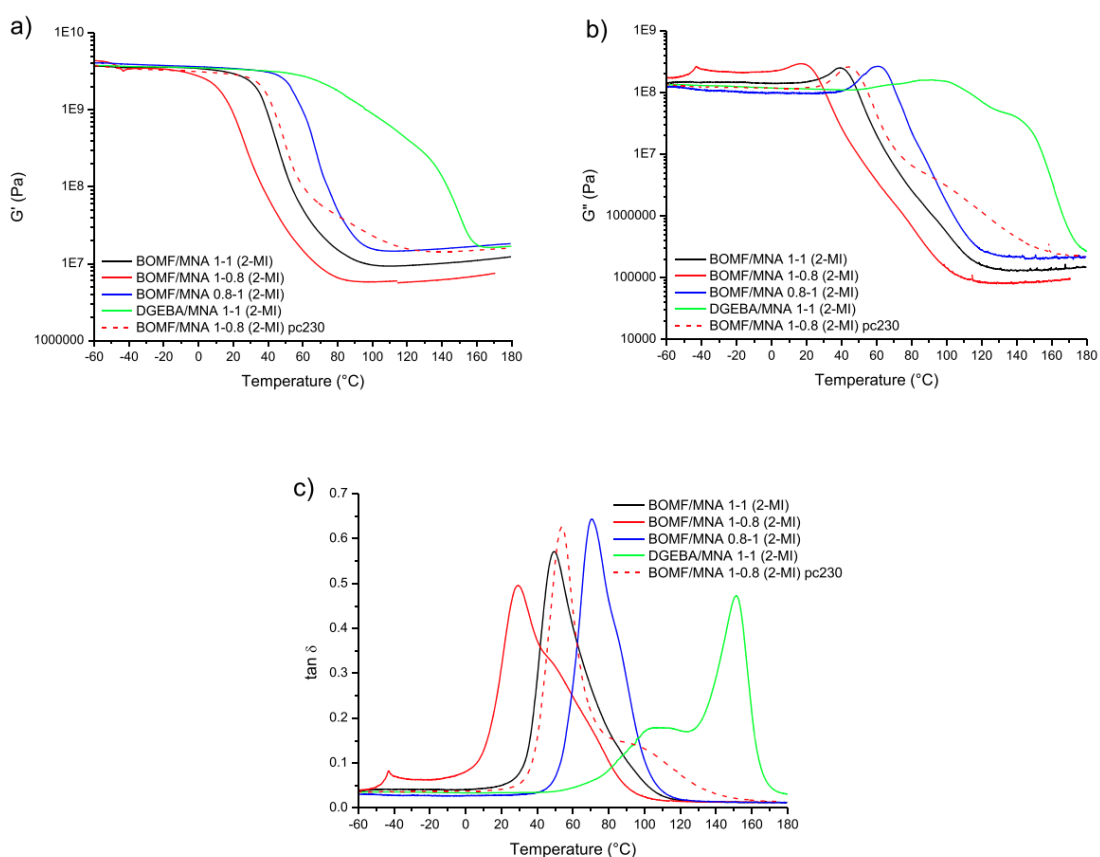


Рисунок 1.3 Графіки отриманні за допомогою ДМА. Показано порівняння кривих E' , E'' і $\tan \delta$ різних систем БОМФ-МНА та ДГЕБА-МНА

Таблиця 1.1 Дання отримані за допомогою ДМА. Значення модулів пружності та втрати як у скляній, так і в гумоподібній фазах для систем ДГЕБА-МНА та різних систем БОМФ-МНА. Також вказані температура склування та молярний об'єм.

Sample	E' [MPa]		E'' [MPa]		T _g [°C]	ν [10 ³ mol/cm ³]
	@ -20 °C	@ 160 °C	@ -20 °C	@ 160 °C		
BOMF-MNA 1-1 (2-MI)	3564	11.0	147	0.14	50	1.02
BOMF-MNA 1-0.8 (2-MI)	3378	6.9	212	0.09	29	0.64
BOMF-MNA 0.8-1 (2-MI)	3759	16.9	102	0.21	70	1.57
BOMF-MNA 1-0.8 (2-MI) pc230	3290	14.0	122	0.44	54	1.29
DGEBA-MNA 1-1 (2-MI)	3590	17.6	124	3.69	152	1.63

У роботі [13] 2,5-біс[(оксиран-2-ілметокси)метил]фуран (БОМФ) був затверджений за допомогою малеїнового ангідриду (МА), який можна отримати з рослинної сировини, отримуючи таким чином повністю біологічну епоксидну смолу. Результати дослідження підкреслили значно вищу реакційну здатність БОМФ щодо МА порівняно з ДГЕБА. Порівняно з ДГЕБА/МА, БОМФ/МА продемонстрував більш високу граничну деформацію та трохи нижчу температуру склування, модуль розтягування та кінцеву міцність.

Адгезійні властивості оцінювали за допомогою тесту на зсув внахлест. На рис. 1.4(а) показано схематичне зображення підготовлених одинарних з'єднань. Як показано на рис. 1.4(б), випробування на зсув внахлест, проведені на клейовому з'єднанні БОМФ/МА, показали максимальне навантаження приблизно 3100 Н. При цьому значенні, що відповідає деформації приблизно 0,6 мм, відбулося руйнування клею. Максимальне навантаження, продемонстроване клеєм БОМФ/МА, було значно вищим, ніж значення, зафіксоване для ДГЕБА/МА, руйнування якого відбулося при деформації приблизно 0,2 мм, з максимальним навантаженням приблизно 750 Н. Перераховані характеристики адгезії БОМФ/МА у таблиці 1.2. Тобто БОМФ/МА продемонстрував надзвичайну адгезійну міцність на з'єднаннях з армованим вуглецевим волокном термореактивного пластику, перевершуючи аналог на основі ДГЕБА втричі. Дійсно, шляхом правильного вибору ангідридного затверджувача було розроблено високопластичний матеріал на біологічній основі для високоякісних клеїв. Загальні результати демонструють, що властивості епоксидних смол на основі БОМФ можна адаптувати відповідно до технічних вимог і вимог безпеки для подальших

застосувань, що представляє собою стійку альтернативу традиційним системам, що містять ДГЕБА.

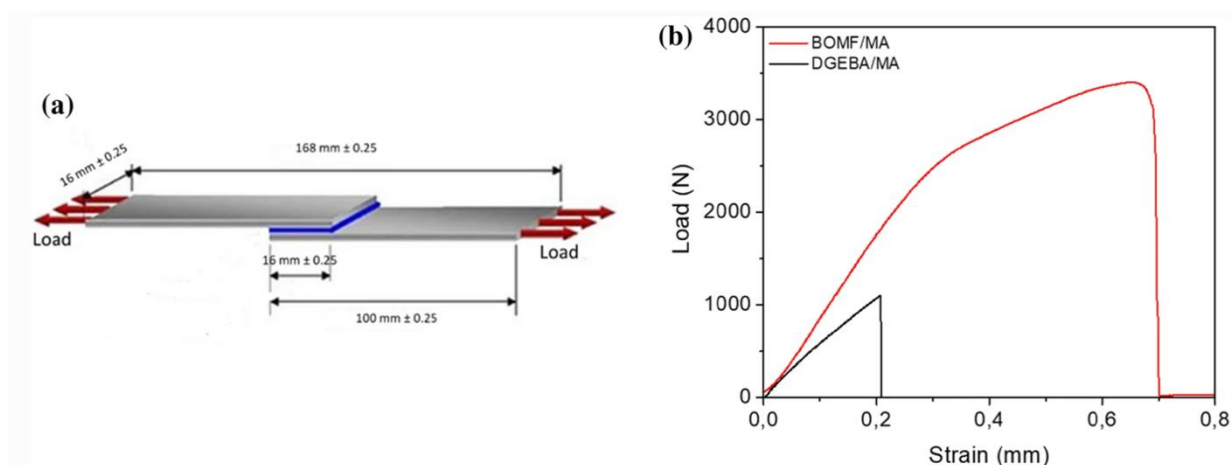


Рисунок 1.4 а - Геометрія (мм) перевірених з'єднань з одним нахлестом, б - репрезентативні криві навантаження-деформації, отримані після випробувань на зсув внахлестку БОМФ/МА та ДГЕБА/МА

Таблиця 1.2 Характеристики адгезії БОМФ/МА та ДГЕБА/МА

Adhesive mixtures	Strain at break [mm]	Stress at break [MPa]
BOMF/MA	0.7±0.2	13.3±4.5
DGEBA/MA	0.2±0.1	4.3±1.7

1.4 Виробництво інших епоксидів на біооснові

У [14] ванілін, ароматична сполука, використовувався як відновлюваний матеріал для синтезу епоксидної смоли на біологічній основі. Синтез показано на схемі 1.10. Головним недоліком епоксидних смол на біологічній основі є їх низькі механічні властивості, що не дозволяє їм конкурувати з епоксидними смолами на нафтовій основі, такими як ДГЕБА. Тут приготовлений розчин нітрату кальцію як неорганічний прискорювач використовувався для прискорення реакції затвердіння епоксидної смоли на

біологічній основі, що скоротило час затвердіння, а також значно покращило механічні властивості.

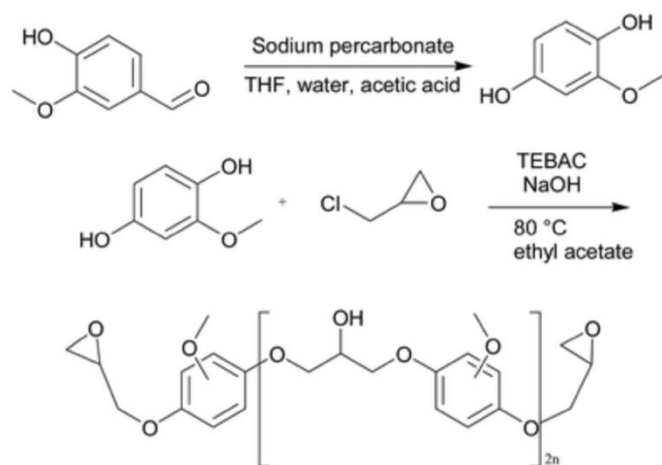


Схема 1.10 Синтез епоксидної смоли на основі ваніліну

У [15] Вперше двостадійним методом синтезовано епоксидний мономер ДГФ на біооснові, отриманий з 2,5-фурандикарбонової кислоти(Схема 1.11). Для порівняння також було виготовлено його аналог на нафтовій основі дигліцидиловий ефір терефталевої кислоти (ДГТ). Їх затверджували МННРА і Д230(поліефірамін) затверджувачами. Результати показали, що системи ДГФ продемонстрували вищу реакційну здатність до затвердіння, вищу T_g , подібні або порівняні механічні властивості (Рис. 1.5) та термічну стабільність порівняно з системами ДГТ, які затверділи тим самим затверджувачем. Біологічна 2,5-фурандикарбонва кислота(ФДКК) продемонструвала великий потенціал для заміни терефталевої кислоти на нафтовій основі в синтезі високоефективної епоксидної смоли. У найближчому майбутньому ФДКК може стати ідеальною відновлюваною платформою для синтезу не лише термопластів, але й реактопластів.

Sample	DMA			Tensile (MPa)		Flexural (MPa)	
	T_g (°C)	E' (MPa)	$T_g + 30$ °C	ν_e (mol m ⁻³)	Strength	Modulus	Strength
DGF/MHHPA	152	22		1930	84 ± 4	3000 ± 50	96 ± 3
DGT/MHHPA	128.8	18		1690	78 ± 2	3080 ± 80	90 ± 5
DGF/D230	101.2	9		893	68 ± 3	2700 ± 110	75 ± 2
DGT/D230	91.8	6		751	64 ± 2	2800 ± 60	73 ± 3
DGEBA/MHHPA	125	NA		NA	68	2900	135
DGEBA/D230	97	NA		NA	NA	NA	121

Рисунок 1.5 Порівняння механічних властивостей систем ДГЕБА/МННРА, ДГЕБА/Д230 ДГФ/МННРА, ДГФ/ Д230 ДГТ/МННРА, ДГТ/ Д230, використовуючи данні отримані за допомогою ДМА

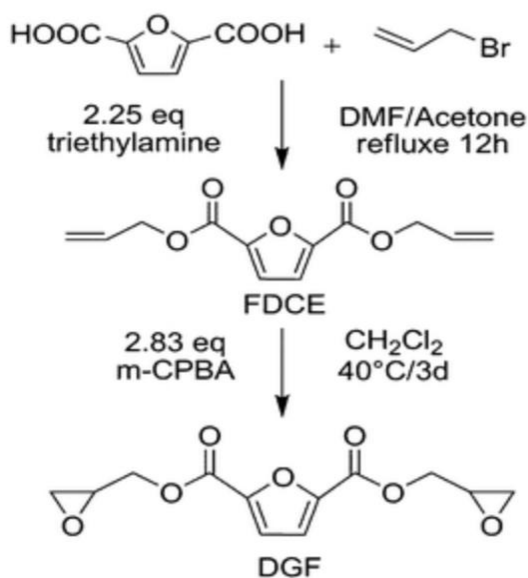


Схема 1.11 Синтез епоксидного мономеру ДГФ на біосирові, отриманий з 2,5-фурандикарбонової кислоти

У [16] було повідомлено про приготування епоксидних мономерів на основі цукру, придатних для заміни епоксидних смол нафтохімічного виробництва з високою термічною стабільністю. З d-глюкози було отримано декілька бі-три- та тетрафункціональних епоксидних компонентів, серед яких трифункціональні на основі глюкопіранозиду та глюкофуранозиду виявилися найбільш перспективними для високотехнологічних застосувань. Було досліджено ентальпію затвердіння біоепоксидних смол і порівняно з

теоретичними значеннями, а також температуру склування, яка є вирішальним параметром при визначенні потенційних сфер застосування біосмол. Були досягнуті значення T_g до 175 °C, тоді як термічна деградація затверділих смол починається приблизно при 300 °C.

У [17] Лорензіні та його колеги застосували інший підхід до розробки біорозкладаних епоксидних смол з використанням полі(3-гідроксіалканоатів) (ПГА) та ізосорбіду шляхом фотоініційованої полімеризації з розкриттям катіонного кільця. Вони описали отримання ПГА-діепоксиду шляхом епоксидування ПГА-діалілу та синтезу ізосорбіду дигліцидилового ефіру (ДГЕДА). Потім сітки готували за допомогою фотоініційованої катіонної кополімеризації ПГА-діалілу та ДГЕДА з додаванням диарилйодонієвої солі. Отримані матеріали продемонстрували високу щільність зшивання та покращену гнучкість, про що свідчить їх нижча температура склування (T_g) 81°C порівняно з T_g ДГЕДА (125°C). Це покращення гнучкості пояснюється наявністю олігомерів ПГА у смолі.

1.5 Бісфенол А вплив на здоров'я людей, інших живих організмів та на навколишнє середовище

Естрогенні властивості бісфенолу А (БФА), всюдисущого синтетичного мономеру, який може проникати в їжу та воду, спонукали до значних досліджень ризиків для здоров'я людей. Властивості бісфенолу А, що руйнують ендокринну систему, свідчать про те, що він може впливати на пластичність розвитку в ранньому віці, схиляючи людей до захворювань. БФА може вважатися канцерогеном для людини і може викликати рак молочної залози та передміхурової залози через його властивості сприяти розвитку пухлин.[18]

БФА виготовляється шляхом поєднання ацетону та фенолу, і він виявляє естрогенну активність і гостру токсичність для водних організмів. Навколишнє середовище (водне середовище, повітря та ґрунт) може бути

одним із джерел забруднення бісфенолом А для людей, але основним шляхом є харчові продукти, забруднені бісфенолом А. [19]

Дослідження дикої природи показали неоднозначні результати з кількома чіткими тенденціями. Наземна дика природа, ймовірно, піддається впливу низьких рівнів бісфенолу А, а дослідження екологічно значущих доз обмежені. Однак деякі безхребетні, риби та амфібії виявляють сприйнятливість до низьких впливів, тоді як бентосні організми можуть зіткнутися з більш високими концентраціями через підвищений рівень чого?. Хоча забруднення навколишнього середовища БФА зазвичай становить менше 12 мг/л, помітний вплив на дику природу спостерігався при цих концентраціях або поблизу них. Ймовірно, постраждають деякі популяції диких тварин у певних місцях із високим ступенем впливу. Останні оцінки свідчать про те, що поточні концентрації в навколишньому середовищі можуть вплинути на розвиток, відтворення та виживання дикої природи.[20]

Хоча регулювання бісфенолу А часто зосереджується на впливі на людину через упаковку харчових продуктів, це становить лише невелику частину його використання. Без нових правил виробництво бісфенолу А та вивільнення в навколишнє середовище продовжуватимуть збільшуватися. [20]

Важливо зазначити, що заборона бісфенолу А або впровадження нових правил не гарантує безпечнішої альтернативи. Щоб мінімізувати потенційний вплив на навколишнє середовище, потрібен більш обережний підхід до регулювання та використання хімічних речовин. Оскільки суспільство все більше покладається на хімічний прогрес, ці проблеми будуть виникати й надалі, підкреслюючи важливість ретельного розгляду та вивчення.[20]

РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина

2.1 Синтез біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфону

Біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфону було синтезовано в 3 стадії.

1 стадія (Схема 2.1): 5-Бромофурурол був розчинений у малій кількості гексану у круглодонній колбі. Потім додали 0.52 еквіваленти Na_2S та деіонізованої води. Суміш залишили розмішуватися при температурі 95°C з холодильником на ніч. Зранку завершення реакції перевірили за допомогою ТШХ. Потім осад було відфільтровано за допомогою фільтрувального паперу та воронки Бюхнера і залишено на ніч в печі при 40°C . Вихід реакції склав 85%.

Потім продукт був розчинений в системі CHCl_3 : Етил ацетат(9:1) та пропущений через силікагель. Силікагель промивали цією ж системою 5-7 разів, поки речовина була у силікагелі(перевірялося за допомогою ТШХ).

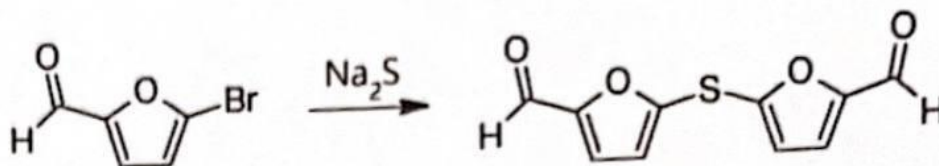


Схема 2.1 Синтез 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбальдегіду).

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 6.82 (d, $J=3.55$ Hz, 1 H) 7.25 (s, 1 H) 9.64 (s, 1 H)

2 стадія: Отриману речовину розмішували у круглодонній колбі на льодяній бані. До неї по краплях (1мл/хв) додавали суміш NaBH_4 (6 еквівалентів), NaOH (0.6 еквівалентів) та метанол (60 еквівалентів) і залишили на 30 хв. Потім провели екстрагування, прибрали воду за допомогою сульфату натрій, пропустили крізь тонкий шар силікагелю та висушили. Вихід реакції склав приблизно 95%.(Схема 2.2)

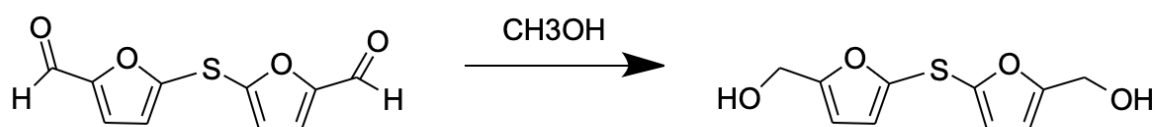


Схема 2.2 Синтез (тіобіс(фуран-5,2-діл))диметанолу

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm -0.13 (s, 1 H) 0.17 (s, 1 H) 0.93 (br dd, $J=15.65, 8.19$ Hz, 1 H) 1.16 (br s, 1 H) 1.23 - 1.40 (m, 2 H) 1.45 (br s, 1 H) 1.62 - 1.89 (m, 3 H) 2.06 (br s, 1 H) 4.42 (br s, 1 H) 4.60 (s, 3 H) 4.78 (br s, 1 H) 6.31 (d, $J=3.18$ Hz, 2 H) 6.60 (d, $J=3.18$ Hz, 2 H)

3 стадія: Отриманий діол змішали з епіхлоргідрином (14.5 еквіваленти), КОН (3 еквіваленти), бромідом тетрабутиламонію (ТБАБ – 0.1 еквіваленти), закоркували та залишили на ніч на магнітній мішалці. Після цього провели екстрагування, висушили сульфатом натрію, почистили проходженням через силікагель та висушили. (Схема 2.3). Вихід склав 67.42%.

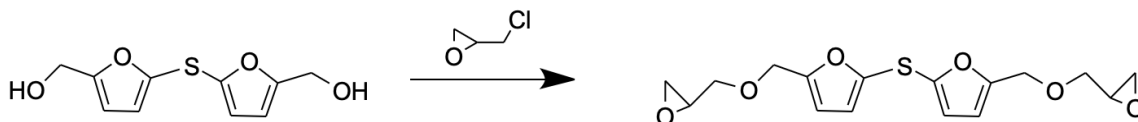


Схема 2.3 Синтез біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 2.62 (dd, $J=5.01, 2.69$ Hz, 1 H) 2.80 (t, $J=4.58$ Hz, 1 H) 3.11 - 3.21 (m, 1 H) 3.41 - 3.67 (m, 1 H) 3.78 (dd, $J=11.37, 3.06$ Hz, 1 H) 4.43 - 4.58 (m, 2 H) 6.34 (d, $J=3.18$ Hz, 1 H) 6.48 - 6.70 (m, 1 H)

2.2 Синтез біс(оксиран-2-ілметил) 5,5' тіобіс(фуран-2-карбоксилату)

Для синтезу даного мономеру потрібно так само 3 стадії. Перша стадія така ж як описано вище в розділі 2.1

2 Стадія: альдегід з 1 стадії змішали у колбі на льодяній бані з Et_3N (5.3 еквіваленти) 30% H_2O_2 (4 еквіваленти) покапельно додавали. Після цього залишили колбу на 1 годину при кімнатній температурі. Потім надлишок Et_3N випарили і розбавили речовину в колбі Ерленмєєра великою кількістю води і додавали 37% концентровану HCl поки рН не досягло 1. (Перевірено за допомогою універсального індикаторного паперу). При додаванні кислоти утворюються білі пластівці. Утворений драглистий осад відфільтрували з використанням фільтрувального паперу та воронки Бюхнера та поставили сушитися на ніч в піч при температурі 50°C . Утворилася 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбонова кислота) (Рис.2.1). Вихід склав 92%.

^1H ЯМР (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm 1.06 (br t, $J=6.91$ Hz, 1 H) 1.12 - 1.32 (m, 1 H) 2.53 - 2.66 (m, 1 H) 3.47 - 3.63 (m, 1 H) 7.01 (d, $J=3.55$ Hz, 5 H) 7.07 - 7.18 (m, 1 H) 7.27 (d, $J=3.55$ Hz, 5 H) 7.45 - 7.72 (m, 2 H) 9.50 - 9.63 (m, 1 H) 13.45 (br s, 4 H)

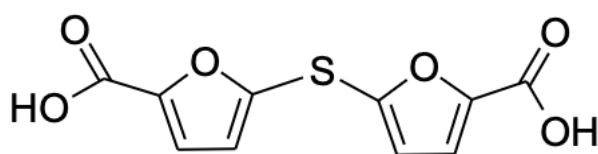


Рисунок 2.1 Структурна формула 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбонова кислоти)

3 стадія: (1) Спочатку був утворений проміжний ацилхлорид: утворену кислоту змішали з SOCl_2 (3 еквіваленти), ДМФА (10 крапель на 6.63 г кислоти) та з CH_2Cl_2 у круглодонній колбі. Колбу залишили при температурі 60°C під аргоном з холодильником на ніч. (2) Наступного дня додали і дистильований гліцидол Et_3N (2.2 еквіваленти) : CH_2Cl_2 під струменем аргону капали в колбу дуже акуратно. Потім колбу запечатали і залишили на 1-2 години. Потім розчин екстрагували, висушили сульфатом натрію., почистили

пропустивши крізь шар силікагелю та випарили розчинник під вакуумом. Отримали вихід 78.3% (Схема 2.4)

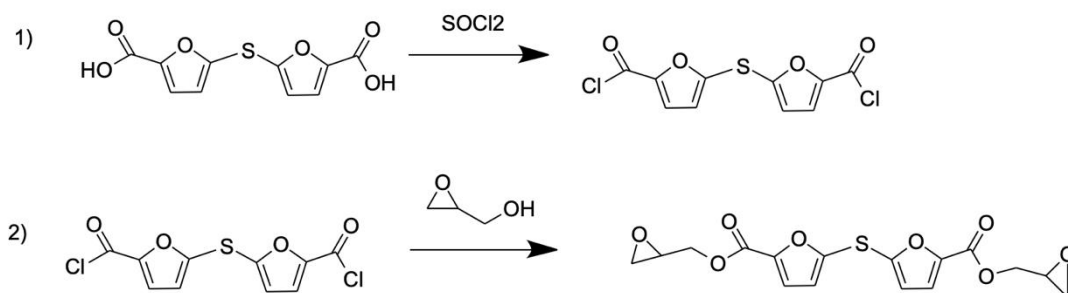


Схема 2.4 Синтез біс(оксиран-2-ілметил) 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбоксилату) у дві стадії

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm -0.14 - 0.00 (m, 1 H) 0.17 (br d, $J=5.01$ Hz, 1 H) 1.28 (br t, $J=7.15$ Hz, 1 H) 2.07 (s, 1 H) 2.20 (s, 1 H) 2.73 (dd, $J=4.77, 2.57$ Hz, 6 H) 2.91 (t, $J=4.46$ Hz, 6 H) 3.00 - 3.15 (m, 1 H) 3.33 (dq, $J=6.51, 3.17$ Hz, 6 H) 3.43 - 3.61 (m, 1 H) 3.62 - 3.78 (m, 1 H) 3.83 (br s, 1 H) 4.06 - 4.24 (m, 6 H) 4.35 (br s, 1 H) 4.45 (br d, $J=5.14$ Hz, 1 H) 4.64 (dd, $J=12.23, 3.18$ Hz, 6 H) 6.75 (d, $J=3.55$ Hz, 6 H) 6.82 (br d, $J=3.55$ Hz, 1 H) 6.98 (br d, $J=3.91$ Hz, 1 H) 7.22 (d, $J=3.42$ Hz, 6 H) 7.30 - 7.40 (m, 1 H) 7.44 (br s, 1 H)

2.3 Синтез ДГЕБА

ДГЕБА синтезували в одну стадію. (Схема 2.5) Бісфенол А, епіхлоргідрин (14.5 еквівалентів), КОН (3 еквіваленти), тетрабутиламоній бромід (0.11 еквівалентів) були додані до круглодонної колби, закорковані і залишині на ніч на магнітній мішалці. Потім розчин екстрагували, висушили сульфатом натрію, пропустили через шар силікагелю і осушили під вакуумом на роторі. Отримали прозору, дуже в'язку рідину, якою за фізичними характеристиками і є ДГЕБА. Вихід склав 98%.

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 1.56 - 1.61 (m, 1 H) 2.77 (dd, $J=4.95, 2.63$ Hz, 2 H) 2.92 (t, $J=4.52$ Hz, 2 H) 3.30 - 3.42 (m, 2 H) 3.97 (dd, $J=11.00, 5.62$ Hz, 2 H) 4.20 (dd, $J=11.00, 3.30$ Hz, 2 H) 6.80 - 6.88 (m, 4 H) 7.11 - 7.19 (m, 4 H)

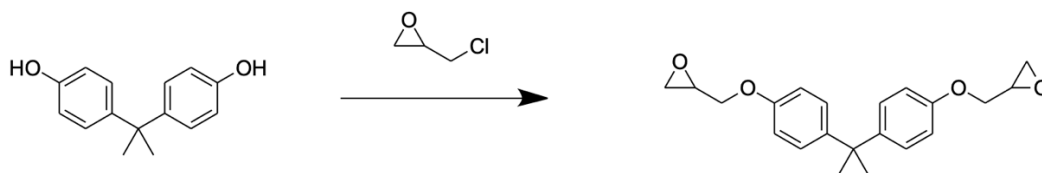


Схема 2.5 Синтез ДГЕБА

2.4 Затвердження Епоксидів

Метод затвердження епоксидів був однаковий. МННРА та епоксид були взяті в еквімольній кількості. Як ініціатор використовували 2-етил-4-метилімідазол масою 1% від маси суміші епоксиду та МННРА. Усі компоненти були розчинені разом у CH_2Cl_2 та дуже ретельно розмішані. Потім дихлорметан випарували на роторі під вакуумом. Потім отримані густі рідини були розлиті по гумовим формам (рис. 2.2). Кожний мономер залили у дві форми, одна товща інша тонша.

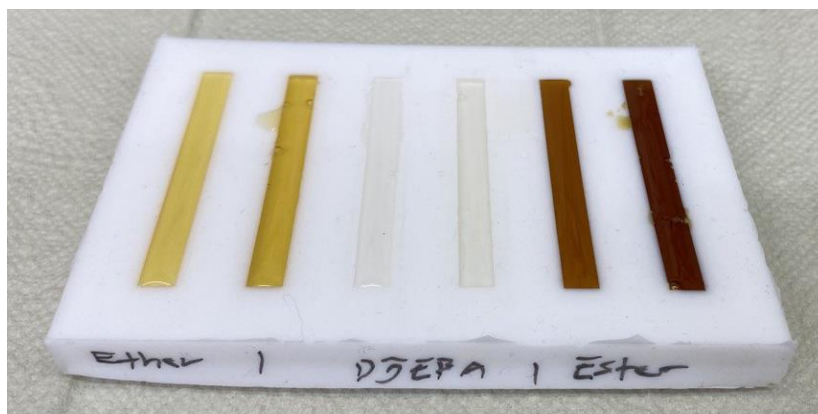


Рисунок 2.2 Силіконова підкладка з формами для пластинок з епоксидних смол на основі етеру, ДГЕБА та естеру

Потім форму поставили у вакуумну піч на 50°C та провели процес дегазації: знижували тиск майже до вакууму циклічно 10 разів. Після цього тиск було повернено до атмосферного і було встановлено 150°C впродовж 5 годин. Потім температуру підвищили до 180°C на 2 години і форму дістали і поклали охолоджуватися. Після цього з пластинок був видалений зайвий матеріал за допомогою ножиць та шліфувального паперу для придання однакових розмірів.

2.5 ДМА(Динаміко-Механічний Аналіз)

Механічні властивості в цій роботі перевірялися за допомогою ДМА. Динамічний механічний аналіз (ДМА) є важливим інструментом для вивчення механічних властивостей матеріалів. Він дозволяє вимірювати зміни модуля пружності (зберігання енергії) та модуля в'язкості (втратного модуля) матеріалу залежно від температури, частоти або іншого впливу.

ДМА використовує механічні коливання для визначення властивостей матеріалу. Зазвичай, під час ДМА застосовується неперервне зміщення або змінна сила, і відповідь матеріалу реєструється у вигляді модулів пружності (E') та в'язкості (E'').

Модуль пружності (E') відображає здатність матеріалу зберігати та повертати енергію під час деформації, тоді як в'язкості (E'') відображає здатність матеріалу відбирати енергію під час циклічної деформації. Залежно від температури або частоти, криві E' та E'' можуть показувати зміни, що пов'язані зі змінами фази матеріалу, в'язкості, релаксаційних процесів та інших явищ.

ДМА дозволяє визначити ряд параметрів, таких як температура склування (T_g), механічні властивості при понижених або підвищених температурах, температурні переходи, в'язкість та інші. Наприклад, T_g вказує на температуру, при якій матеріал змінює свою структуру зі склоподібної на гумоподібну. Значення, отримані з ДМА, можуть бути використані для

оцінки механічних властивостей матеріалу, таких як його жорсткість, гнучкість, демпфірування та стійкість до деформації за різних умов. Ці дані можуть бути використані для підбору матеріалів для конкретних застосувань, вивчення структурних змін в матеріалах під час термічних процесів, а також для дослідження фізичних і хімічних впливів на механічні властивості матеріалів.

Таким чином, ДМА є потужним інструментом для аналізу механічних властивостей матеріалів залежно від температури, частоти або інших факторів, що дозволяє встановити зв'язок між структурою та властивостями матеріалів, а також підтримує вибір оптимальних матеріалів для різних застосувань.

2.6 Методи дослідження

Спектри ПМР були записані на спектрометрі Bruker ASCEND™ 400. Розчинники CDCl_3 та DMSO-d_6 . Внутрішній стандарт – TMS.

Для даної роботи ДМА був проведений за допомогою DMA Q800 V21.3 Build 96.

Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

3.1 Аналіз даних отриманих за допомогою ДМА

Аналіз був проведений на розтяг. (Рис 3.1) Метод має назву: “розгортка частоти”. Були визначені геометричні розміри пластинок (Таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 Геометричні розміри пластинок з термореактивного пластику на основі етеру(біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану), естеру(біс(оксиран-2-ілметил) 5,5`тіобіс(фуран-2-карбоксилату)) та ДГЕБА.

Епоксид	Довжина (mm)	Ширина (mm)	Товщина (mm)
Етер	23.9707	5.24000	1.40000
Естер	23.9742	5.24000	1.60000
ДГЕБА	23.9024	5.10000	1.50000

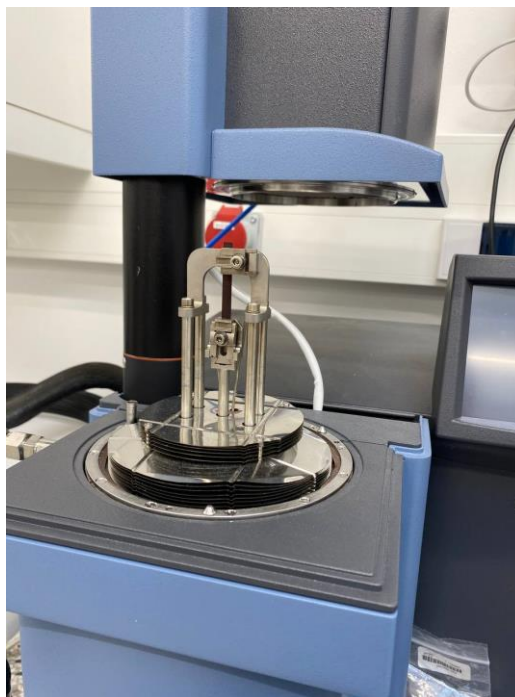


Рис 3.1 Проведення ДМА за допомогою DMA Q800 V21.3 Build 96

Як видно на рисунку 3.2 зображено графік ДМА для термореактивного пластику на основі етеру. По піку модуля в'язкості (червона лінія) та різкому спаду модуля пружності можна виявити, що діапазон склування (T_g) приблизно $45 - 50^\circ \text{C}$.

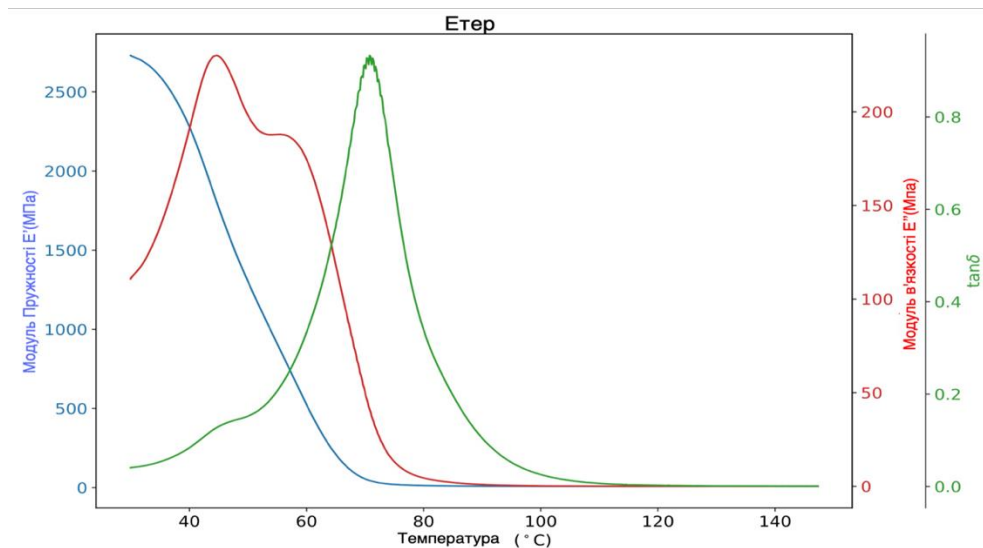


Рисунок 3.2 Графік отриманий за допомогою ДМА для термореактивного пластику на основі біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану

Як видно на рисунку 3.3 діапазон склування(T_g) для пластику на основі естеру вищий ніж для етеру і знаходиться у діапазоні 90 – 100 °C .

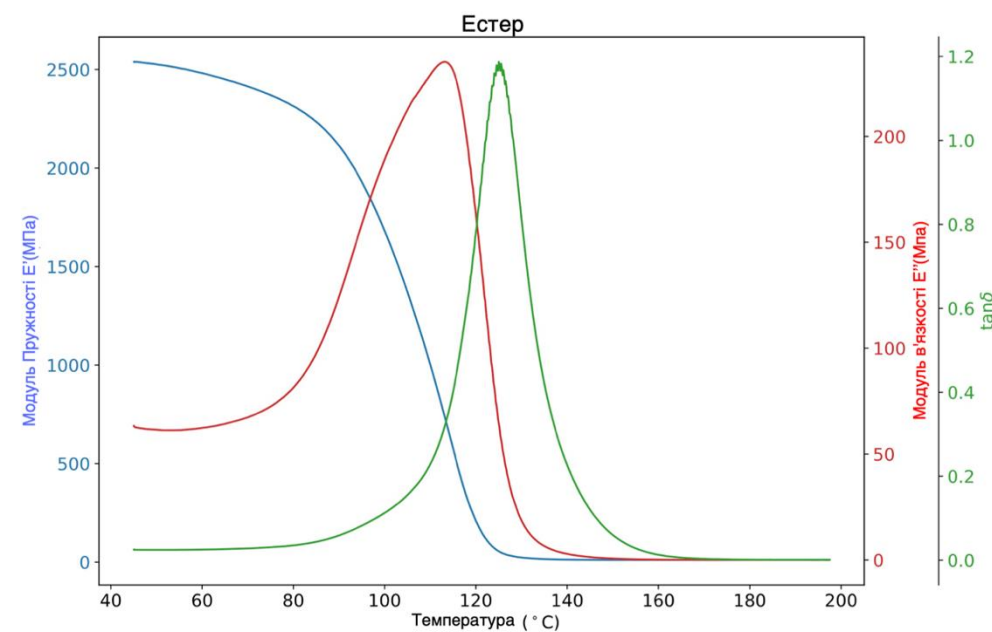


Рисунок 3.3 Графік отриманий за допомогою ДМА для термореактивного пластику на основі біс(оксиран-2-ілметил) 5,5`тіобіс(фуран-2-карбоксилату)

Як видно з рисунку 3.4, на якому зображено графік ДМА для термореактивного пластику на основі ДГЕБА, його діапазон температури склування вищий ніж у етеру та естеру і складає 105-115 °С .

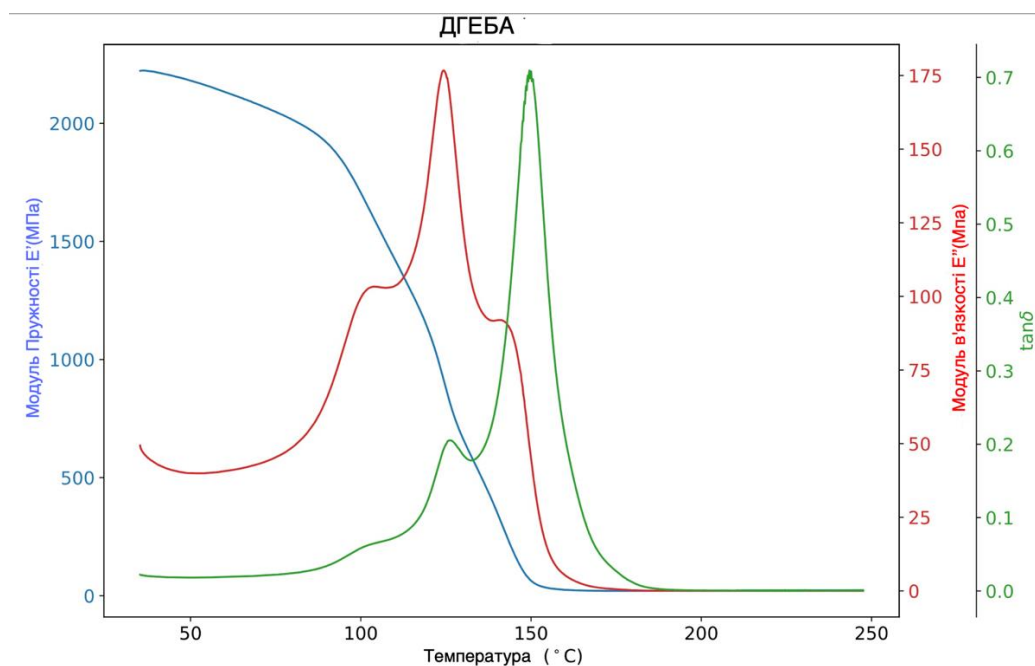


Рисунок 3.4 Графік отриманий за допомогою ДМА для термореактивного пластику на основі ДГЕБА

Порівнюючи отримані графіки, можна побачити, що модуль пружності у епоксиду на основі етеру падає дуже стрімко в порівнянні з ДГЕБА та естером. Також він має найнижчу температуру склування. Ці фактори роблять епоксид на основі біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану не придатним для роботи за підвищених температур, якщо нам важливо, щоб матеріал зберігав свою початкову форму.

Епоксид на основі біс(оксиран-2-ілметил)5,5`тіобіс(фуран-2-карбоксилату) напроти показав, хоча й нижчу ніж у ДГЕБА, але все ж таки доволі високу температуру склування, що дає можливість використовувати його в деяких випадках замість більш шкідливого для людей та навколишнього середовища ДГЕБА.

Висновки

У цій роботі було розглянуто літературу та синтезовано два нових термореактивних пластика на основі біс(оксиран-2-ілметил) 5,5`тіобіс(фуран-2-карбоксилату) та біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану. Також були порівняні їх механічні властивості з найвідомішим епоксидом на основі ДГЕБА за допомогою динамічного механічного аналізу (ДМА). Виявлено, що хоча температура склування (T_g) в цих епоксидах була нижчою в порівнянні з ДГЕБА, вони мають потенціал використання в окремих випадках як більш безпечна альтернатива ДГЕБА.

Таким чином, на основі проведених досліджень та розглянутої літератури можна зробити висновок, що необхідно активно досліджувати та розвивати нові полімерні матеріали на основі відновлювальних ресурсів та менш шкідливих для навколишнього середовища речовин. Це сприятиме створенню екологічно безпечних матеріалів з покращеними механічними властивостями, які зможуть замінити традиційні матеріали, забезпечуючи безпеку та стійкість у виробничих та споживчих сферах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

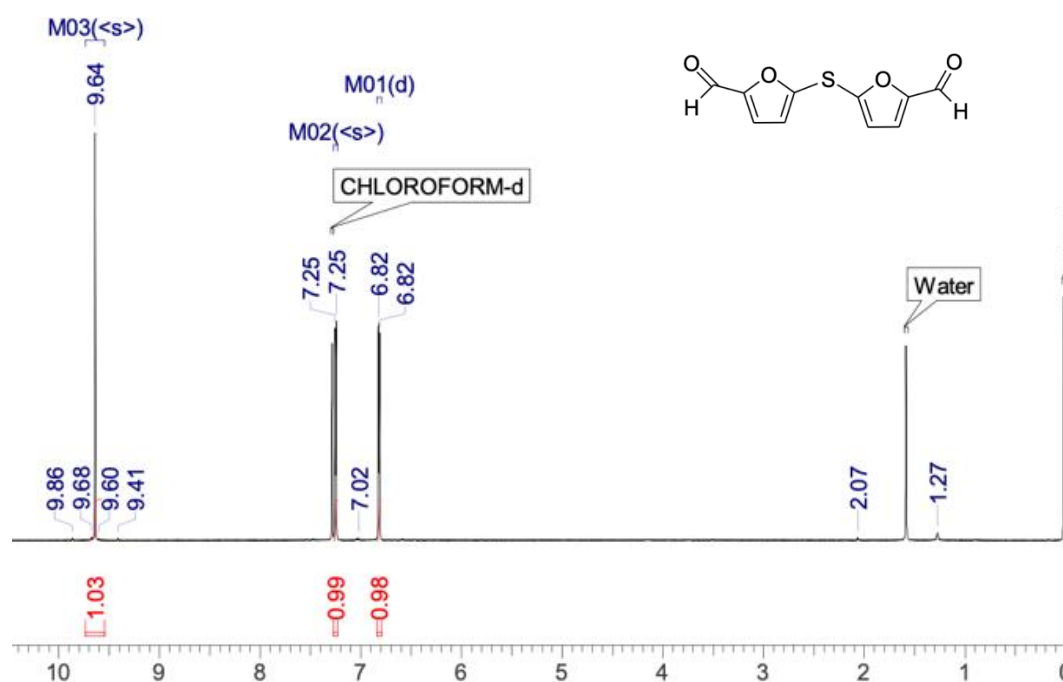
1. Clayton May, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition, ISBN 1351449958, 9781351449953
2. Jin, F.-L., Li, X., & Park, S.-J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
3. Gibson, G. (2017). Epoxy Resins. *Brydson's Plastics Materials*, 773–797. doi:10.1016/b978-0-323-35824-8.00027-x
4. Unnikrishnan, K. P., & Thachil, E. T. (2006). Toughening of epoxy resins. *Designed Monomers and Polymers*, 9(2), 129–152. doi:10.1163/156855506776382664
5. Matějka, L., Lövy, J., Pokorný, S., Bouchal, K., & Dušek, K. (1983). Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21(10), 2873–2885. doi:10.1002/pol.1983.170211003
6. Pham, H. Q., & Marks, M. J. (2005). Epoxy Resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a09_547.p
7. Plazek, D. J., & Frund, Z. N. (1990). Epoxy resins (DGEBA): The curing and physical aging process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(4), 431–448. doi:10.1002/polb.1990.09028040
8. Thomas, R., Yumei, D., Yuelong, H., Le, Y., Moldenaers, P., Weimin, Y., ... Thomas, S. (2008). Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. *Polymer*, 49(1), 278–294. doi:10.1016/j.polymer.2007.11.030
9. Lee, J.-Y., Shim, M.-J., & Kim, S.-W. (1996). Characteristics of the DGEBA/MDA system modified with glutaronitrile. *Materials Chemistry and Physics*, 44(1), 74–78. doi:10.1016/0254-0584(95)01649-f
10. Liu, Y., Zhao, J., Zhao, L., Li, W., Zhang, H., Yu, X., & Zhang, Z. (2015). High Performance Shape Memory Epoxy/Carbon Nanotube

- Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(1), 311–320. doi:10.1021/acsami.5b08766
11. Hu, F., La Scala, J. J., Sadler, J. M., & Palmese, G. R. (2014). Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems. *Macromolecules*, 47(10), 3332–3342. doi:10.1021/ma500687t
 12. Marotta, A., Faggio, N., Ambrogi, V., Cerruti, P., Gentile, G., & Mija, A. (2019). Curing behavior and properties of sustainable furan-based epoxy/anhydride resins. *Biomacromolecules*. doi:10.1021/acs.biomac.9b00919
 13. Faggio, N., Marotta, A., Ambrogi, V. et al. Fully bio-based furan/maleic anhydride epoxy resin with enhanced adhesive properties. *J Mater Sci* 58, 7195–7208 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08458-8>
 14. Nikafshar, S., Zabihi, O., Hamidi, S., Moradi, Y., Barzegar, S., Ahmadi, M., & Naebe, M. (2017). A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA. *RSC Advances*, 7(14), 8694–8701. doi:10.1039/c6ra27283e
 15. Deng, J., Liu, X., Li, C., Jiang, Y., & Zhu, J. (2015). Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). *RSC Advances*, 5(21), 15930–15939. doi:10.1039/c5ra00242g
 16. Rapi, Z., Szolnoki, B., Bakó, P., Niedermann, P., Toldy, A., Bodzay, B., ... Marosi, G. (2015). Synthesis and characterization of biobased epoxy monomers derived from d-glucose. *European Polymer Journal*, 67, 375–382. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.09.025
 17. Modjinou, Versace, Andaloussi, Langlois, & Renard. (2020). Co-Networks Poly(hydroxyalkanoates)-Terpenes to Enhance Antibacterial Properties. *Bioengineering*, 7(1), 13. doi:10.3390/bioengineering7010
 18. Seachrist, D. D., Bonk, K. W., Ho, S.-M., Prins, G. S., Soto, A. M., & Keri, R. A. (2016). A review of the carcinogenic potential of bisphenol A. *Reproductive Toxicology*, 59, 167–182. doi:10.1016/j.reprotox.2015.09
 19. Kang, J.-H., Kondo, F., & Katayama, Y. (2006). Human exposure to

bisphenol A. Toxicology, 226(2-3), 79–89. doi:10.1016/j.tox.2006.06.009

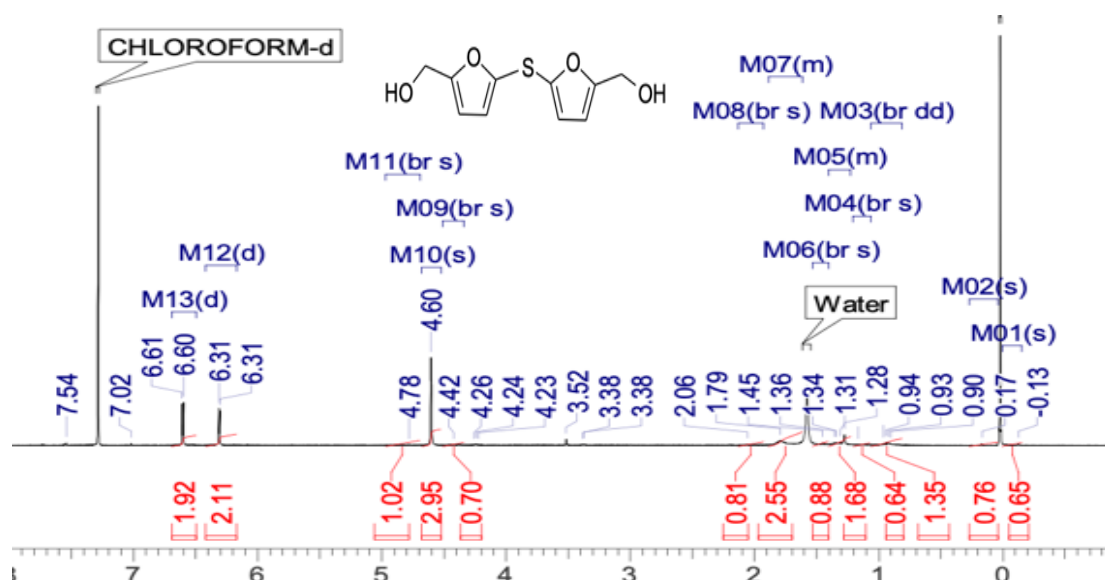
20. Flint, S., Markle, T., Thompson, S., & Wallace, E. (2012). Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. Journal of Environmental Management, 104, 19–34. doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.

Додатки



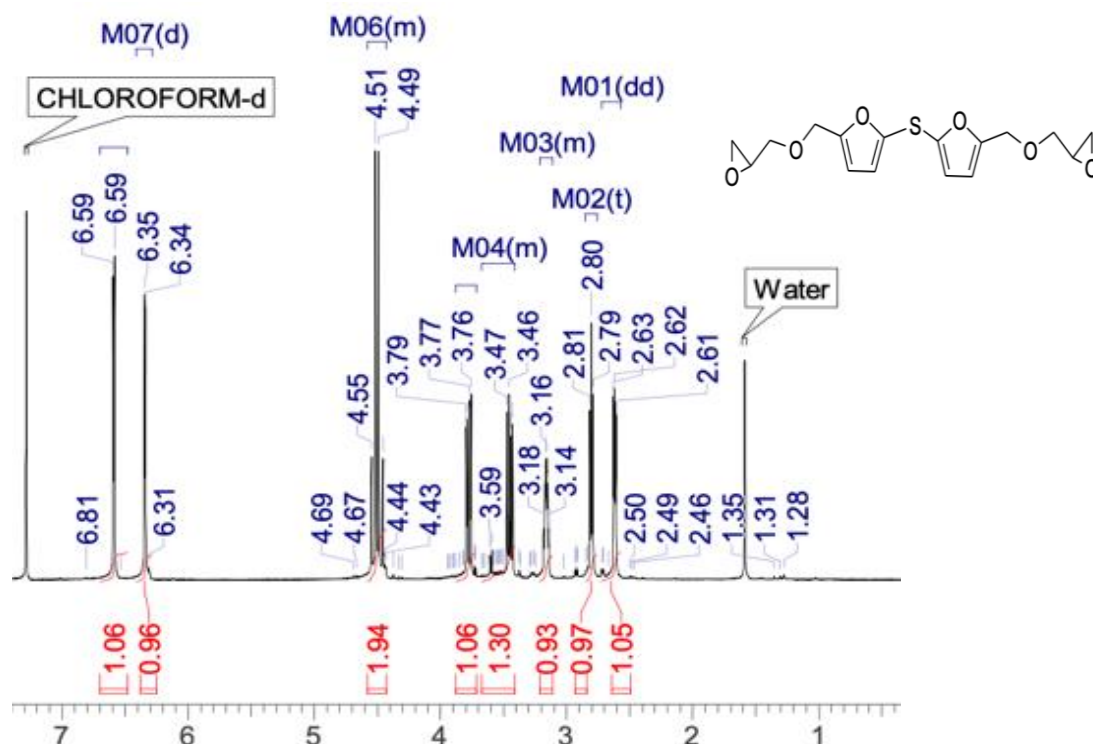
^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 6.82 (d, $J=3.55$ Hz, 1 H) 7.25 (s, 1 H) 9.64 (s, 1 H)

Рис 4.1 ПМР спектр 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбальдегіду)



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm -0.13 (s, 1 H) 0.17 (s, 1 H) 0.93 (br dd, $J=15.65$, 8.19 Hz, 1 H) 1.16 (br s, 1 H) 1.23 - 1.40 (m, 2 H) 1.45 (br s, 1 H) 1.62 - 1.89 (m, 3 H) 2.06 (br s, 1 H) 4.42 (br s, 1 H) 4.60 (s, 3 H) 4.78 (br s, 1 H) 6.31 (d, $J=3.18$ Hz, 2 H) 6.60 (d, $J=3.18$ Hz, 2 H)

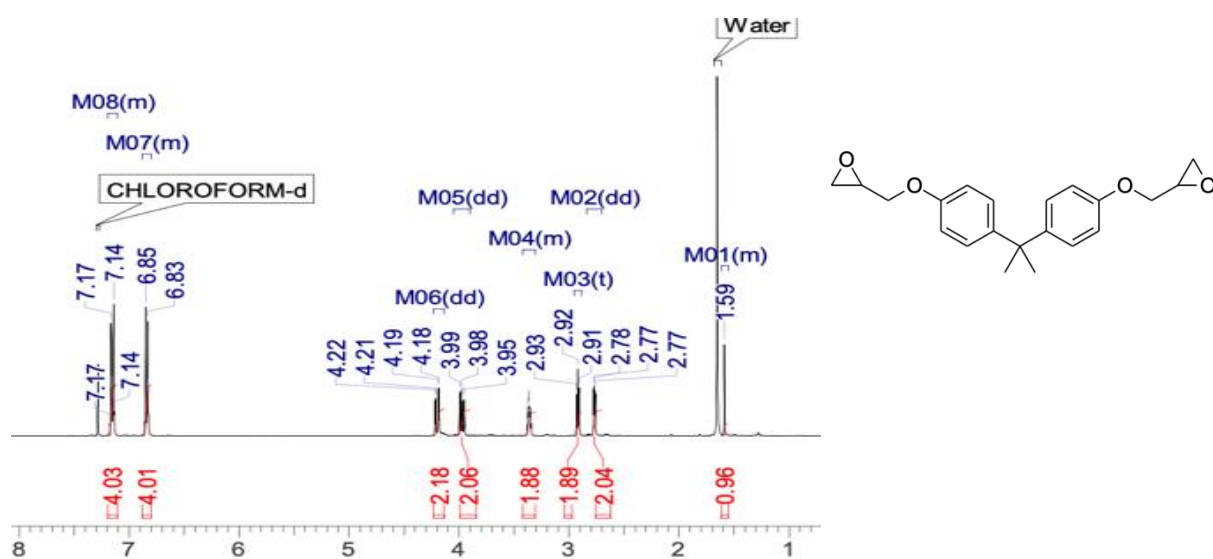
Рис 4.2 ПМР спектр (тіобіс(фуран-5,2-дііл))диметанолу.



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 2.62 (dd, $J=5.01$, 2.69 Hz, 1 H) 2.80 (t, $J=4.58$ Hz, 1 H) 3.11 - 3.21 (m, 1 H) 3.41 - 3.67 (m, 1 H) 3.78 (dd, $J=11.37$, 3.06 Hz, 1 H) 4.43 - 4.58 (m, 2 H) 6.34 (d, $J=3.18$ Hz, 1 H) 6.48 - 6.70 (m, 1 H)

Рис 4.3 ПМР спектр біс(5-((оксиран-2-ілметокси)метил)фуран-2-іл)сульфану

Рис 4.5 ПМР спектр 5,5'-тіобіс(фуран-2-карбонова кислоти)



^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 1.56 - 1.61 (m, 1 H) 2.77 (dd, $J=4.95$, 2.63 Hz, 2 H) 2.92 (t, $J=4.52$ Hz, 2 H) 3.30 - 3.42 (m, 2 H) 3.97 (dd, $J=11.00$, 5.62 Hz, 2 H) 4.20 (dd, $J=11.00$, 3.30 Hz, 2 H) 6.80 - 6.88 (m, 4 H) 7.11 - 7.19 (m, 4 H)

Рис 4.6 ПМР спектр ДГЕБА