

УДК 541.6

Вязкоупругие и теплофизические свойства эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов

А.А. Луговая¹, В.М. Михальчук¹, А.А. Бровко², В.В. Давиденко², В.А. Белошенко³

¹Донецкий национальный университет
83001, ул. Университетская 24, Донецк, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
02160, Харьковское шоссе 48, Киев, Украина

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, ул. Р. Люксембург 72, Донецк, Украина

Методами динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии исследованы эпоксидные полимеры и эпоксидно-силоксановые композиты, отвержденные ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов. Формирование силоксанового наполнителя in situ приводит к снижению концентрации межузловых цепей и температуры стеклования композитов. Эффективная густота сшивания полимеров зависит от природы ускорителя отверждения и возрастает в ряду Ni(acac)₂, Co(acac)₃, Fe(acac)₃, Cr(acac)₃.

Ключевые слова: эпоксидно-силоксановые композиты, ангидридное отверждение, ацетилацетонаты металлов, вязкоупругие свойства, теплофизические свойства.

Введение.

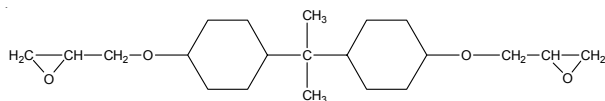
Эпоксидные композиты, наполненные высокодисперсным диоксидом кремния, уже давно заняли свою нишу среди полимерных материалов с улучшенными свойствами. Особое место занимают системы, в которых наполнитель сформирован золь-гель методом [1–3]. При таком способе диспергирования «снизу вверх» образующиеся частицы наиболее равномерно распределяются в полимерной матрице, а их высокоразвитая поверхность обеспечивает эффективную модификацию свойств отвержденного композита. Использование в качестве отвердителей ангидридов дикарбоновых кислот позволяет получать полимерные материалы с повышенной устойчивостью к внешним факторам старения: высоким температурам, окислению, радиации и др. [4]. Ангидридное отверждение эпоксидных полимеров и композитов без катализатора требует особых условий проведения процесса, в частности ограничения газообмена отверждающейся системы с окружающей средой, т.к. ангидрид частично испаряется до точки гелеобразования. Применение катализаторов, традиционно используемых при ангидридном отверждении, может препятствовать образованию эпоксидно-силоксановых

композитов с высокой степенью однородности, поскольку, в зависимости от своих кислотно-основных свойств, они способны в той или иной степени взаимодействовать с формирующимися *in situ* силоксановыми частицами. В недавних работах [5, 6] было показано, что ацетилацетонаты металлов могут успешно применяться при получении эпоксидно-силоксановых композитов золь-гель методом, так как эффективно ускоряют процесс отверждения и не влияют на агрегативную устойчивость систем. Природа используемого в качестве катализатора отверждения ацетилацетоната металла влияет на скорость, а, возможно, и механизм отверждения [6], что сказывается на достигаемой полноте отверждения, густоте сшивания, однородности полимерной матрицы и, в конечном счете, определяет свойства полимеров и композитов. Поэтому цель данной работы заключается в определении влияния природы ацетилацетонатов металлов на вязкоупругие и теплофизические свойства эпоксидных полимеров и композитов, отвержденных с их использованием.

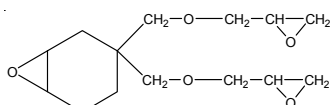
Экспериментальная часть.

Полимеры и композиты получали на основе двух

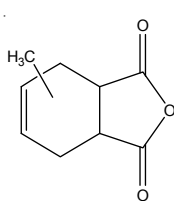
эпоксидных смол. Одни на основе триэпоксида 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т) (ТУ 6-05-241-130-81 Э.Ч. = 36,0 %, $\eta_{25} = 0,4$ Па·с) и *изо*-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) ($\rho = 1,20$ г·см⁻³; К.Ч. = 670 мг КОН·г⁻¹). Другие на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана (EPONEX 1510) ($\eta = 1,14$ г·см⁻³; Э.Ч. = 24,4 %) и ИМТГФА. Катализаторы отверждения – ацетилацетонаты Fe(III), Co(III), Ni(II), Cr(III) в количестве 0,75 % относительно массы эпоксидной смолы.



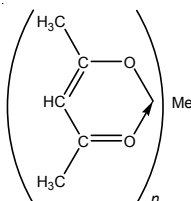
EPONEX 1510



УП-650Т

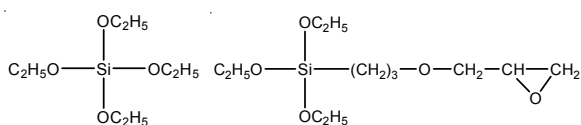


ИМТГФА



Me(acac)_n

Наполнитель композитов формировали *in situ* золь-гель методом. Золь силиконовых частиц в среде эпоксидной смолы получали совместным гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) ($\rho = 0,93$ г·см⁻³; $n_D^{20} = 1,383$) и 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана (ЭС-1) ($\rho = 1,00$ г·см⁻³; $n_D^{20} = 1,425$; Э.Ч. = 14,5 %) согласно методике, описанной в [7].



ТЭОС

ЭС-1

Содержание этоксисиланов в системе 10 % мас. относительно общей массы смолы и ангидрида, в пересчете на SiO₂ – 3 % мас. Отверждение проводили между обработанными антиадгезивом стеклянными пластинами, задавая толщину леской диаметром 200 мкм, при ступенчатом режиме нагревания: 4 ч. при $T = 160$ °С + 6 ч. при $T = 180$ °С для полимеров на основе УП-650Т; 2 ч. при $T = 160$ °С + 2 ч. при $T = 180$ °С при использовании EPONEX 1510.

Вязкоупругие характеристики полимеров и композитов (динамический модуль упругости (E'), модуль механических потерь (E'')) определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе TA Instruments DMA Q800. Измерения проводили в режиме вынужденных синусоидальных колебаний с

частотой 10 Гц на пленочных образцах размером 60×4×0,2 мм в температурном диапазоне 25–140 °С при скорости нагрева 2 °С·мин⁻¹. Температуру стеклования (T_g) определяли по положению максимума на температурных зависимостях E'' .

Молекулярную массу цепей между узлами химических швов полимерной сетки (M_c) определяли с использованием эмпирической формулы Л. Нильсена [8] для густосетчатых полимеров: $\lg G \approx 6 + 293 \rho/M_c$. Значения модуля сдвига (G) рассчитывали, исходя из величины E' полимера в области плато высокоэластичности $E'_{вз}$: $G = E'_{вз}/2(1 + n)$, где n – коэффициент Пуассона, принятый равным 0,35. Значение $E'_{вз}$ определяли из температурных зависимостей E' в области плато высокоэластичности при температуре, равной $T_g + 30$ °С.

Плотность образцов (ρ) определяли методом гидростатического взвешивания на весах серии AX200 фирмы Shimadzu. Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_в,$$

где: m_1 и m_2 – масса образца в воздухе и воде соответственно; $\rho_в$ – плотность воды при температуре эксперимента.

Концентрацию цепей полимерной сетки определяли как отношение ρ образца к M_c .

Теоретические значения концентрации межузловых цепей и молекулярной массы межузлового сегмента были рассчитаны по формулам, используемым для трехмерных полиуретановых [9] и эпоксидных [10] сеток:

$$n_c(\text{теор.}) = \frac{f \cdot C_{\text{оме.}}}{2},$$

где: $n_c(\text{теор.})$ – теоретическая концентрация межузловых цепей; f – функциональность отвердителя; $C_{\text{оме.}}$ – молярная концентрация отвердителя;

$$M_c(\text{теор.}) = \frac{\rho}{n_c(\text{теор.})},$$

где: $M_c(\text{теор.})$ – теоретическая молекулярная масса межузлового сегмента; ρ – плотность полимерного образца.

Теплофизические характеристики определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q2000 со скоростью нагрева 20 °С·мин⁻¹ в интервале температур от 5 до 200 °С.

Микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа серии JSM 6390LV (JEOL Ltd., Япония) на сколах блочных образцов, покрытых углеродом методом напыления.

Результаты исследования и их обсуждение.

Результаты исследования вязкоупругих характери-

Таблица 1. Вязкоупругие характеристики и параметры полимерных сеток полимеров и композитов

$Me(асас)_n$	ρ , г·см ⁻³	T_c , °C	E' (28 °C), МПа	$E_{вз}$, МПа	M_c , г·моль ⁻¹	n_c , моль·дм ⁻³	$M_c(теор.)$, г·моль ⁻¹	$n_c(теор.)$, моль·дм ⁻³
Полимеры на основе EPONEX 1510								
Некат.	1,20	71	3328	5,6	1098	1,1	378	3,2
Fe	1,18	100	2820	17,0	433	2,7	372	3,2
Co	1,18	85	3450	16,5	442	2,7	374	3,2
Ni	1,18	70	3515	6,9	846	1,4	372	3,2
Cr	1,19	99	2831	19,2	410	2,9	376	3,2
Композиты на основе EPONEX 1510								
Некат.	1,19	62	3221	4,1	1933	0,6	377	3,2
Fe	1,32	73	2360	4,5	1718	0,8	418	3,2
Co	1,23	74	3567	12,9	533	2,3	389	3,2
Ni	1,20	69	3501	5,7	1076	1,1	377	3,2
Cr	1,20	82	2976	19,0	415	2,9	379	3,2
Полимеры на основе УП-650Т								
Некат.	1,27	145	3572	20,4	423	3,0	321	3,9
Fe	1,30	160	3668	49,6	302	4,3	331	3,9
Co	1,27	126	4369	49,4	295	4,3	323	3,9
Ni	1,27	126	4262	44,0	308	4,1	323	3,9
Cr	1,26	167	3393	54,1	283	4,4	319	3,9
Композиты на основе УП-650Т								
Некат.	1,27	135	3590	31,2	351	3,6	323	3,9
Fe	1,24	123	4052	44,0	301	4,1	316	3,9
Co	1,24	135	3934	47,4	292	4,2	314	3,9
Ni	1,24	135	3793	43,7	302	4,1	316	3,9
Cr	1,28	146	3290	48,4	300	4,3	326	3,9

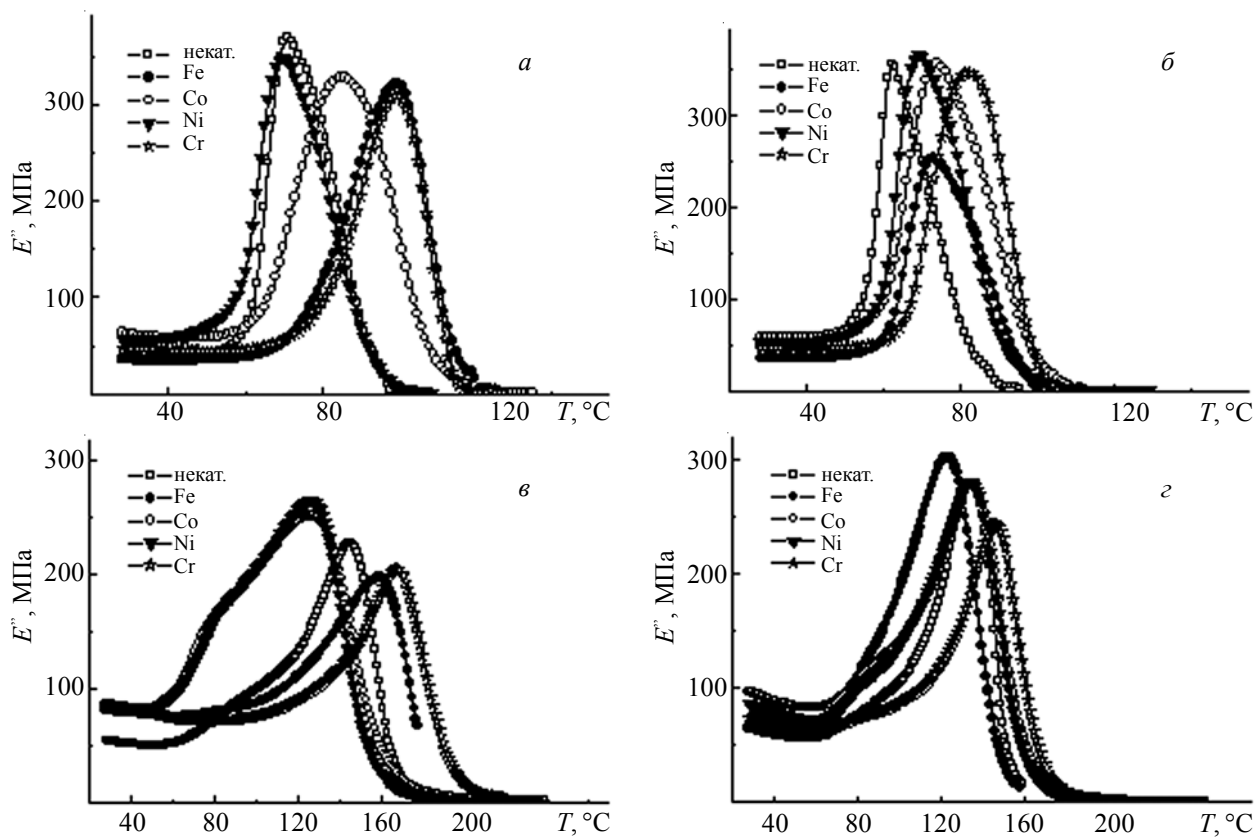


Рис. 1. Температурные зависимости модуля механических потерь полимеров (а, в) и композитов (б, г) на основе EPONEX 1510 (а, б) и УП-650Т (в, г)

стик и параметры полимерных сеток, рассчитанные исходя из полученных экспериментальных значений, представлены на рис. 1 и в табл. 1.

На рис. 1 приведены температурные зависимости E'' для композитов, отвержденных в присутствии различных ацетилацетонатов металлов.

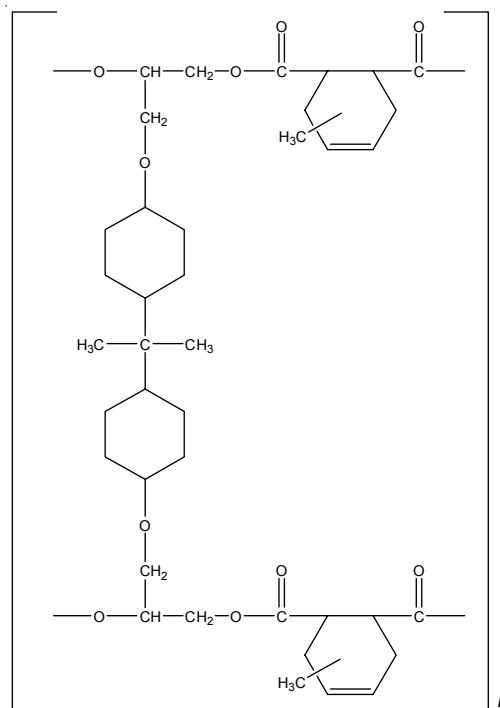
Среди образцов на основе EPONEX 1510 наименьшую T_c имеют полимеры и композиты, отвержденные без катализатора и в присутствии ацетилацетоната никеля. Максимальные значения T_c получены для полимеров, отвержденных в присутствии ацетилацетонатов железа и хрома. Температура стеклования большинства композитов на основе EPONEX 1510 ниже, чем соответствующих полимеров. В работе [11] такое влияние наполнителя объясняется возможностью непродуктивного расходования части эпоксидных групп в реакции с катализатором гидролиза – азотной кислотой; взаимодействия между эпоксидно-ангидридной матрицей композита и поверхностью наночастиц, приводящего к расходованию функциональных групп; адсорбцией компонентов системы на поверхности частиц наполнителя.

Хорошо известно [8], что E'' является параметром, чувствительным к структурным неоднородностям полимеров. На температурных зависимостях E'' полимеров и композитов на основе УП-650Т (рис. 1в, г) наблюдается дополнительный релаксационный переход, который проявляется, в большей или меньшей степени, в виде плеча на низкотемпературном крыле релаксационного максимума, соответствующего переходу системы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Плечо проявляется вблизи температуры 80 °С, т.е. примерно в той же области, что и максимум E'' для большинства образцов на основе EPONEX 1510 (рис. 1а, б). Основной пик наблюдается при более высоких температурах. Это может свидетельствовать о том, что исследуемые системы являются неоднородными, например, по молекулярной массе кинетических сегментов (или фрагментов), которые обуславливают молекулярную подвижность в данной области температур. Наличие плеча на температурной зависимости E'' может также быть вызвано микрогетерогенной структурой исследуемых эпоксидных полимеров и композитов, в которых образуются области с разной плотностью сшивания [12]. Очевидно, это происходит из-за различия в реакционной способности циклоалифатических и глицидиловых групп эпоксидной смолы.

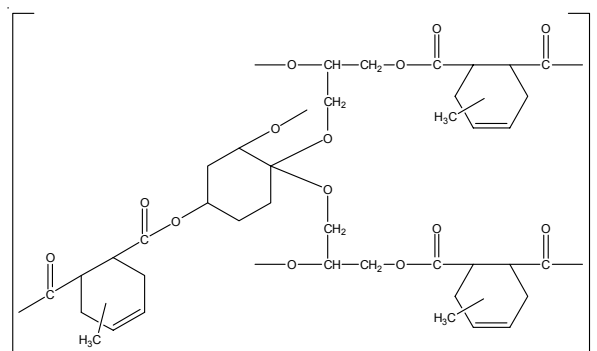
Для расчета M_c участка цепи между узлами сетки и концентрации межузловых цепей использовали значения действительной части комплексного модуля E' в области плато высокоэластичности ($E'_{вэ}$) на температурной зависимости E' (рис. 2). Установлено, что использование ацетилацетонатов металлов способствует образованию более густосшитых полимеров и композитов по сравнению с системами, отвержденными

некаталитически (табл. 1). Концентрация межузловых цепей в композитах на основе EPONEX 1510 заметно меньше, чем в аналогичных полимерах, т. е., силоксановый наполнитель способствует снижению эффективной густоты сшивания. Для систем на основе УП-650Т наличие наполнителя практически не отражается на концентрации межузловых цепей и молекулярной массе межузлового сегмента.

Исходя из строения элементарного звена полимеров при стехиометрическом соотношении исходных компонентов, представленного на схеме, были рассчитаны теоретические значения концентрации межузловых цепей и молекулярной массы межузлового сегмента (табл. 1).



EPONEX 1510 + ИМТГФА



УП-650Т + ИМТГФА

Видно, что M_c (теор.) полимеров и композитов на основе EPONEX 1510 значительно меньше, чем M_c , рассчитанная по данным ДМА, т. е. при их отверждении

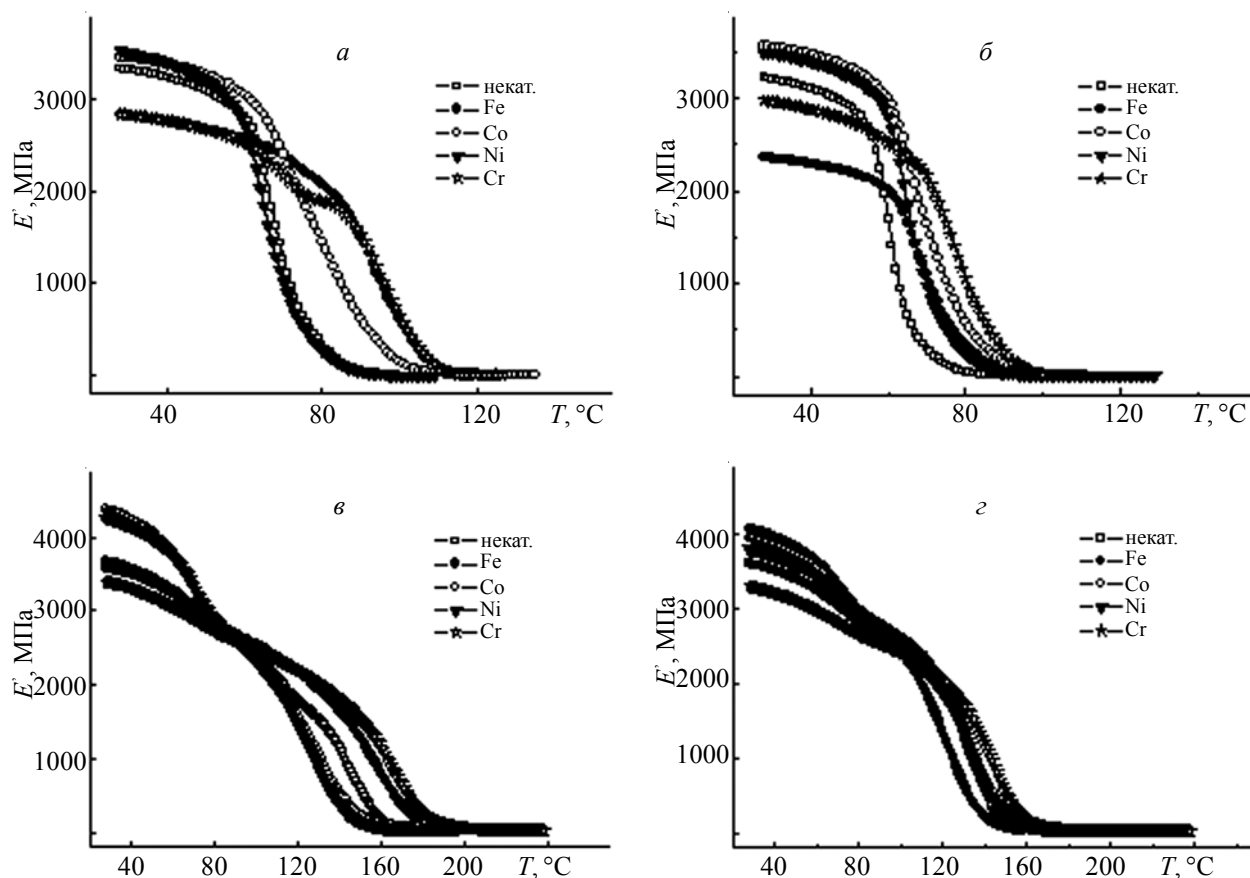


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля упругости полимеров (а, б) и композитов (б, з) на основе EPONEX 1510 (а, б) и УП-650Т (в, з)

не достигается максимально возможная густота сшивания, за исключением систем, отвержденных в присутствии ацетилацетоната хрома. Последнее может быть связано с тем, что этот ацетилацетонат является наиболее эффективным катализатором отверждения [6], обладающим латентным действием. Будучи неактивным при комнатной температуре, при нагревании он обеспечивает достаточно большую скорость реакции эпоксидного олигомера с отвердителем. По-видимому, при этом образуется густосшитый полимер с минимальным количеством топологических дефектов полимерной сетки.

Значения концентрации межузловых цепей и молекулярной массы межузлового сегмента полимеров и композитов на основе УП-650Т, рассчитанные по данным ДМА, близки к теоретическим. Экспериментально определенная эффективная густота сшивания полимеров и композитов, отвержденных с использованием ацетилацетонатов Cr(III), Co(III) и Fe(III), даже превышает теоретическую.

Наименьшая эффективная густота сшивания достигается при отверждении полимеров и композитов без катализатора и в присутствии ацетилацетоната никеля, который является наименее эффективным катализатором отверждения среди используемых ацетилацетонатов [6]. Это наблюдается и для систем на

основе EPONEX 1510, и для полимеров и композитов на основе УП-650Т. Таким образом, прослеживается взаимосвязь между каталитической активностью используемого ацетилацетоната металла в реакции ангидридного отверждения эпоксидного олигомера и эффективной густотой сшивания образующегося при этом полимера. Некоторые отклонения наблюдаются для композитов, в которых силоксановый наполнитель оказывает влияние на структуру полимерной матрицы, увеличивая число топологических дефектов.

Будучи наиболее густосшитыми, полимеры и композиты, отвержденные в присутствии ацетилацетоната хрома, характеризуются наименьшими значениями E' при температурах ниже T_g (рис. 2, табл. 1). Явление, когда сетчатые полимеры, обладающие высокой концентрацией узлов сетки, имеют относительно низкий модуль упругости в стеклообразном состоянии, описано в литературе [12, 13] и объясняется тем, что при сшивании может ослабляться межмолекулярное взаимодействие цепей.

Температура стеклования полимеров и композитов также может быть оценена с помощью ДСК. На термограммах, записанных при первом сканировании (рис. 3а, в), в области стеклования наблюдается эндотермический пик, в наибольшей степени выраженный

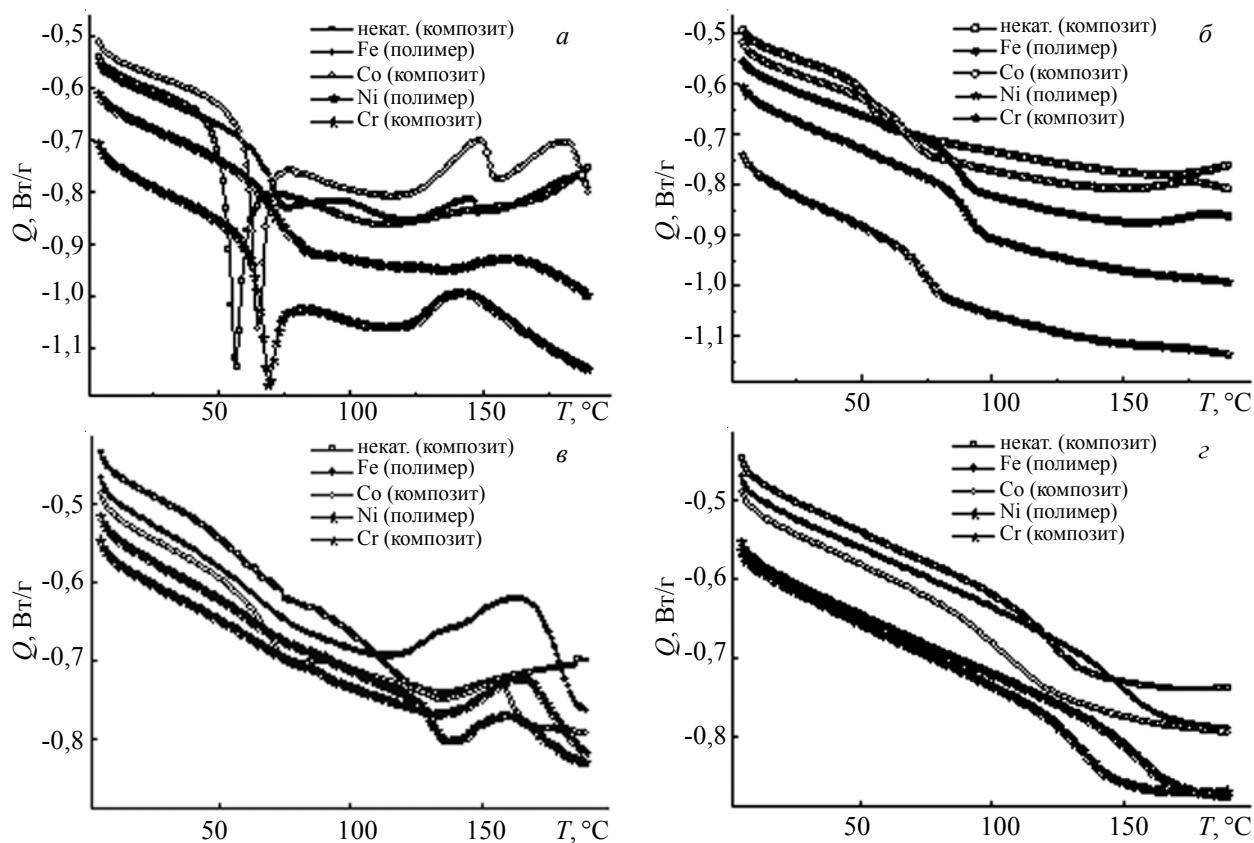


Рис. 3. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии полимеров и композитов на основе EPONEX 1510 (а, б) и УП-650Т (в, з) при первом (а, в) и втором (б, з) нагреве

для композитов на основе EPONEX 1510. Такое поведение аморфных полимеров описано в литературе. В работе [14] при первом нагреве эпоксидного связующего, наполненного наноразмерным диоксидом кремния, также наблюдается отчетливый эндотермический эффект при температуре, близкой к T_g . Интенсивность и ширина пика зависят от типа используемого наполнителя, от степени взаимодействия

наполнителя с матрицей, и у ненаполненного адгезива он почти не проявляется. Наличие такого пика объясняется конформационной перестройкой цепей, при которой происходит релаксация напряжений, «замороженных» в образце. При втором сканировании эндотермический эффект полностью исчезает. Авторы работы [15] считают, что эндотермический минимум в области стеклования, отражает физическое

Таблица 2. Теплофизические характеристики полимеров и композитов, определенные при втором сканировании

$Me(асас)_n$	T_g , $^{\circ}\text{C}$	ΔC_p , Дж/(г·К)	Ширина перехода, $^{\circ}\text{C}$
Полимеры на основе EPONEX 1510			
Fe	88	0,27	11
Cr	91	0,26	11
Композиты на основе EPONEX 1510			
Некат.	55	0,32	12
Fe	68	0,30	15
Cr	75	0,32	14
Полимеры на основе УП-650Т			
Fe	152	0,26	26
Cr	160	0,25	25
Композиты на основе УП-650Т			
Некат.	125	0,28	25
Fe	108	0,31	33
Cr	136	0,25	21

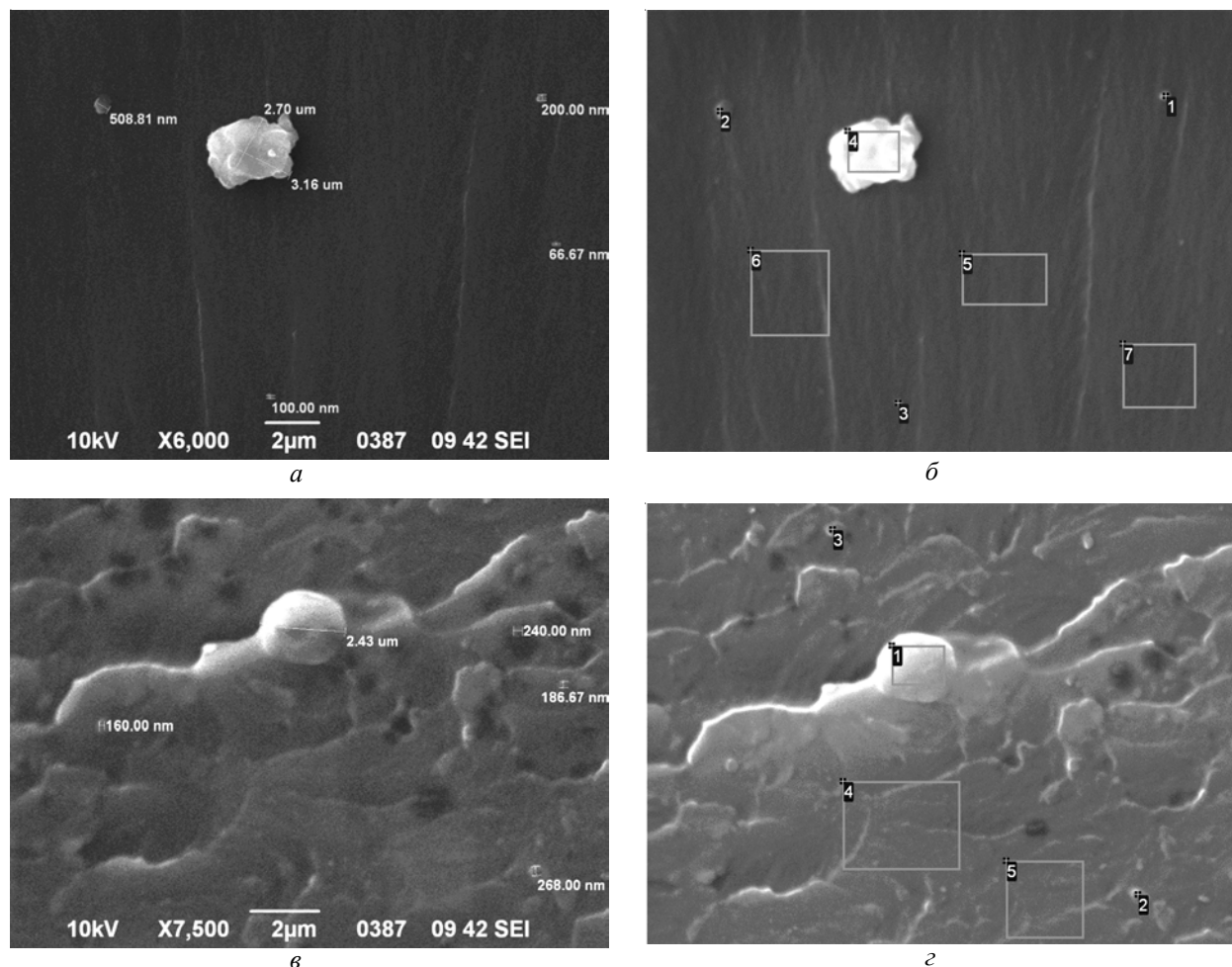


Рис. 4. Микрофотографии сколов блочных образцов композитов на основе EPONEX 1510, отвержденных ангидридом в присутствии $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (а, б) и $\text{Co}(\text{acac})_3$ (в, г)

старение эпоксидной сетки. При этом происходит релаксация остаточных напряжений (энтальпийная релаксация), т. е. иммобилизованные полимерные цепи находятся в термодинамически неравновесном состоянии. Для точного определения T_c необходимо снять внутренние напряжения в материале, приобретенные в процессе переработки или термической предыстории, нагреванием до температуры, которая по крайней мере на $25\text{ }^\circ\text{C}$ больше T_c с последующим быстрым охлаждением до температуры, ниже T_c . Величина эндотермического пика при втором сканировании уменьшается, или пик полностью исчезает.

Термограммы полимеров и композитов, записанные при втором сканировании ДСК (рис. 3б, г), имеют простую форму без гистерезисных явлений. В табл. 2 приведены теплофизические характеристики, определенные по этим кривым. Среди образцов на основе EPONEX 1510 T_c , определенная как среднее значение между температурами начала и конца перехода, принимает наименьшее значение для композита, отвержденного без катализатора.

Полимеры и композиты, полученные с ацетилацетонатом хрома, имеют более высокую T_c , чем

остальные. Температура стеклования композитов примерно на $20\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, а значения ΔC_p – больше, чем соответствующие показатели полимеров, т. е. композиты характеризуются меньшей густотой сшивания. Кроме того, при введении наполнителя увеличивается интервал стеклования, что свидетельствует о большей неоднородности сетки. Температура стеклования полимеров и композитов на основе УП-650Т закономерно выше, чем T_c систем на основе EPONEX 1510, увеличивается и ширина перехода. Т. е. использование триэпоксида обеспечивает образование более жесткой, но и более неравномерной полимерной матрицы. Как и в случае EPONEX 1510, T_c композитов меньше, чем полимеров. Такие результаты согласуются с данными ДМА и свидетельствуют об образовании в присутствии высокодисперсного силоксанового наполнителя полимерной матрицы с несовершенной топологической структурой.

На микрофотографиях композитов на основе EPONEX 1510 виден сильный разброс силоксановых частиц по размерам (рис. 4а, в) – от одиночных частиц диаметром в несколько десятков нанометров до более крупных микрометровых агрегатов. Содержание

Таблица 3. Результаты элементного анализа областей, отмеченных на рис. 4б, з

№ п/п	C	O	Si	Cl	Cr/Co
Композит на основе EPONEX 1510, отвержденный в присутствии Cr(acac) ₃					
1	72,01	22,46	2,20	3,26	0,08
2	70,19	23,54	2,55	3,60	0,12
3	71,51	22,79	2,15	3,53	0,03
4	64,59	30,13	2,50	2,72	0,06
5	75,26	19,85	1,78	3,10	0,02
6	75,76	19,21	1,89	3,10	0,05
7	74,14	20,87	1,65	3,06	0,28
Композит на основе EPONEX 1510, отвержденный в присутствии Co(acac) ₃					
1	59,64	36,04	2,27	2,05	0,01
2	70,56	24,25	2,10	3,09	-0,01
3	69,24	25,92	2,05	2,74	0,06
4	71,78	23,81	1,75	2,69	-0,04
5	71,60	23,90	1,63	2,85	0,03

таких агрегатов очень невелико, но их наличие облегчает проведение элементного анализа, т. к. они способствуют идентификации более мелких силоксановых частиц по их элементному составу.

На рис. 4б, з выделены точки и области, в которых определялось содержание C, O, Si, Cl и Co или Cr (табл. 3). Видно, что в областях 1–4 на рис. 4б и областях 1–3 на рис. 4з повышенное содержание кремния, т. е. эти структурные образования действительно являются частицами силоксанового наполнителя. Тем не менее, оставшиеся области, которые позиционируются как полимерная матрица, также содержат значительное количество кремния. Это говорит о том, что в них присутствуют более мелкие силоксановые частицы, не различимые на данных микрофотографиях, или/и продукты превращения этоксисилановых прекурсоров встраиваются в эпоксидно-ангидридную матрицу. Взаимодействие формирующихся непосредственно в системе силоксановых частиц с матрицей может реализовываться по эпоксидной группе компатибилизатора ЭС-1 и по гидроксильным и этоксильным группам.

Выводы.

Таким образом, использование ацетилацетонатов металлов в качестве ускорителей ангидридного отверждения эпоксидных полимеров и эпоксидно-силокса-

новых композитов способствует образованию более густосшитой полимерной сетки по сравнению с системами, отвержденными некаталитически. Это выражается в увеличении температуры стеклования и концентрации межузловых цепей.

Наличие высокодисперсного силоксанового наполнителя приводит к снижению густоты сшивания композитов, увеличению молекулярной массы межузлового сегмента и смещению α -релаксационного перехода в область более низких температур по сравнению с соответствующими полимерами.

Системы на основе EPONEX 1510 более пластичны, чем образцы на основе УП-650Т, и подвержены большему влиянию природы используемого ацетилацетоната на их вязкоупругие характеристики. Эффективная густота сшивания полимеров тем больше, чем выше каталитическая активность используемого ацетилацетоната в реакции ангидридного отверждения эпоксидного олигомера, и возрастает в ряду Ni(acac)₂, Co(acac)₃, Fe(acac)₃, Cr(acac)₃. Ацетилацетонат хрома способствует образованию полимерной сетки с наименьшим количеством топологических дефектов и показателями густоты сшивания, близкими к теоретическим, независимо от типа эпоксидной смолы и наличия в системе силоксанового наполнителя.

Литература

1. Weng Wei-Hsiang, Chang Chih-Chung, Chen Hui // Composite Interfaces. - 2005. - **11**, №8-9. - P. 631-641.
2. Matejka L., Plestil J., Dusek K. // J. of Non-Crystalline Solids. - 1998. - **226**, №1-2. - P. 114-121.
3. Shao-Rong Lu, Hai-Liang Zhang, Cai-Xian Zhao and Xia-Yu Wang // J. of Materials Sci. - 2005. - **40**, №5. - P. 1079-1085.
4. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. - М.: Энергия, 1973. - 416 с.
5. Луговая А.А., Михальчук В.М., Белошенко В.А., Гуртовой Д.В. // Журн. прикл. химии. - 2008. - **81**, №11. - С. 1887-1892.
6. Лугова Г.О., Михальчук В.М., Карам Л.Д., Гуртовой Д.В. // Полимер. журн. - 2010. - **32**, № 5. - С. 388-393.
7. Жильцова С.В., Михальчук В.М., Петрова Е.М., Савенкова Л.А., Перепелица А.А. // Журн. прикл. химии. - 2007. - **80**, №3. - С. 479-483.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
9. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. - К.: Наук. думка,

1970. - 280 с.

10. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. - К.: Наук. думка, 1990. - 200 с.

11. Жильцова С.В., Бабкина Н.В., Михальчук В.М., Григоренко Т.И., Белошенко В.А. // Полімер. журн. – 2010. – 32, №5. – С. 421–428.

12. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.

Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). - М.: Наука, 1979. - 248 с.

13. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295 с.

14. Ahmad Z., Ansell M.P., Smedley D. // Inter. J. of Engineering and Technology – 2010. – 10, №2. – P. 32-38.

15. Polizos G., Tuncer E., Sauers I., Vore K.L. // Polymer Engineering and Sci. – 2011. – 51, №1. – P. 87-93.

Поступила в редакцию 31 мая 2012 г.

В'язкопружні та теплофізичні властивості епоксидних полімерів і епоксидно-силоксанових композитів, отверднених ангідридом за наявності ацетилацетонатів металів

Г.О. Лугова¹, В.М. Михальчук¹, О.О. Бровко², В.В. Давиденко², В.О. Білошенко³

¹Донецький національний університет

24, вул. Університетська, Донецьк, 83001, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

³Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України

72, вул. Рози Люксембург, Донецьк, 83114, Україна

Метадами динамічного механічного аналізу, диференційної скандувальної калориметрії і скандувальної електронної мікроскопії досліджено епоксидні полімери та епоксидно-силоксанові композити, отверднені ангідридом за наявності ацетилацетонатів металів. Формування силоксанового наповнювача in situ приводить до зниження концентрації міжвузлових ланцюгів і температури склування композитів. Ефективна густина зшивання полімерів залежить від природи прискорювача тверднення і зростає в послідовності Ni(acac)₂, Co(acac)₃, Fe(acac)₃, Cr(acac)₃.

Ключові слова: епоксидно-силоксанові композити, ангідридне отверднення, ацетилацетонати металів, в'язкопружні властивості, теплофізичні властивості.

Viscoelastic and thermal properties of epoxy polymers and epoxy-silica composites cured with anhydride in the presence of metal acetylacetonates

G.O. Lugova¹, V.M. Mykhal'chuk¹, A.A. Brovko², V.V. Davidenko², V.A. Beloshenko³

¹Donetsk National University

24, Universytetska str., Donetsk, 83001, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

³Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin NAS of Ukraine

72, R. Luxemburg str., Donetsk, 83114, Ukraine

Epoxy polymers and epoxy-silica composites cured with anhydride in the presence of metal acetylacetonates were investigated by dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. Silica filler in situ formation leads to decrease of concentration of internodal chains and glass transition temperature of composites. Effective crosslink density of polymers depends on curing accelerator and increases in the sequence Ni(acac)₂, Co(acac)₃, Fe(acac)₃, Cr(acac)₃.

Key words: epoxy-silica composites, anhydride curing, metal acetylacetonates, viscoelastic properties, thermal properties.