

УДК678.686:661.878.271.185:678.046

## Синтез і властивості полімерів, отриманих на основі епоксидної смоли та водного розчину фосфорвольфрамової гетерополікислоти за наявності оксиду кремнію

*М.І. Шандрюк, О.В. Зінченко, В.В. Давиденко, Г.П. Сировець*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Синтезовано нові епоксидні полімери на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 і водного розчину фосфорвольфрамової гетерополікислоти (ФВК) за наявності наповнювача оксиду кремнію (ОК). Встановлено, що ФВК – активний каталізатор полімеризації епоксидних олігомерів з утворенням полімерів просторової будови, властивості яких залежать від вмісту водного розчину ФВК і ОК. Епоксидні полімери, синтезовані за наявності ФВК і ОК, мають вищу руйнівну напругу при розтязі, температури склування, термостійкість і нижче водопоглинання, порівняно з відповідними наповненими поліепоксидами, затвердненими поліетиленполіаміном.*

**Ключові слова:** епоксидний полімер, гетерополікислота, фізико-механічні, теплофізичні, сорбційні, термічні властивості.

### Вступ.

Здатність епоксидних груп взаємодіяти з різними реакційноздатними хімічними сполуками визначає широкий спектр властивостей та умови застосування епоксидних композитів у виробництві промислових матеріалів [1, 2]. Важливий фактор, що визначає структуру і властивості епоксидних полімерів, – отверджувач. Затвердіння епоксидних смол може відбуватися в результаті поліконденсації епоксидних олігомерів поліфункціональними сполуками (поліамінами, поліамідними смолами, ангідридами кислот і ін.) або в процесі іонної полімеризації [1, 3]. Останнім часом велику увагу привертає застосування гетерополікислот для створення органо-неорганічних систем з підвищеними міцністю та електропровідністю [4–7].

У зв'язку з цим викликає інтерес використання сильної фосфорвольфрамової гетерополікислоти  $H_3[P(W_3O_{10})_4]$  (ФВК) як каталізатора, яка має широкий спектр цінних властивостей, таких як: високі термічна стабільність і кислотність, протонна електропровідність, нанорозмірність [3, 8].

Становить інтерес також формування епоксидної системи (ЕС) з гетерогенною фазовою структурою, утвореною наповнювачем – оксидом кремнію (ОК).

Метою цієї роботи є синтез і дослідження властивостей епоксидних композитів, отриманих полімеризацією епоксидної смоли ЕД-20 за наявності фосфорвольфрамової кислоти та визначення впливу неорганічного наповнювача ОК.

### Експериментальна частина.

Об'єктом дослідження були епоксифосфорвольфрамові композиції (ЕФВК), отримані затвердінням

епоксидіанового олігомеру ЕД-20 за наявності водного розчину ФВК і неорганічного наповнювача ОК. Епоксифосфорвольфрамові полімери синтезували за різних співвідношень компонентів ЕД-20 : ФВК : вода : ОК. Зразки ЕФВК отримували змішуванням відповідної кількості ЕД-20, наповнювача і водного розчину ФВК. Зразки епоксиамінних композицій (ЕАК) отримували змішуванням ЕД-20, оксиду кремнію і поліетиленполіаміну (ПЕПА). Зразки ЕФВК та епоксиамінних композицій витримували добу за кімнатної температури, потім нагрівали протягом 3 год. за температури 100 °С.

Руйнівну напругу при розтязі вимірювали у відповідності з ГОСТ-11261, адгезійну міцність при нормальному відриві клейового з'єднання сталейних поверхонь – згідно з ГОСТ-14760.

Температури склування визначали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК). Калориметричні вимірювання проводили на приладі TA Instruments DSC Q 2000 в інтервалі температур 0–170 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв. Температури склування ( $T_c$ ) визначали як середину переходу  $T_c$  на ДСК кривих при другому нагріванні.

Вивчення термічних характеристик зразків ЕФВК проводили методом термогравіметрії на приладі TA Instruments TGA Q 50.

### Результати дослідження та їх обговорення.

На основі отриманих експериментальних даних було встановлено, що полімеризація епоксидних олігомерів за наявності ФВК відбувається за низьких температур із сильним розігріванням за механізмом

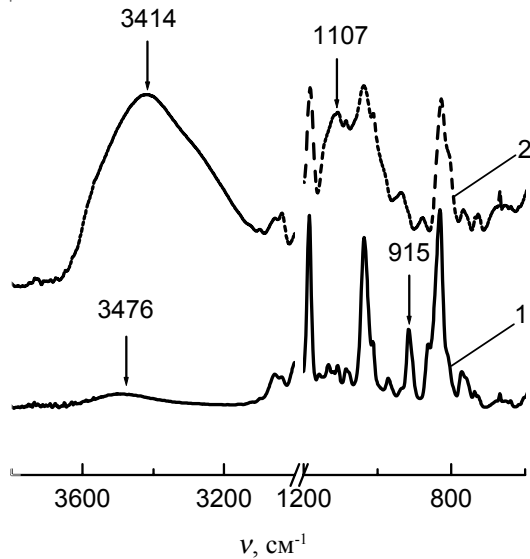
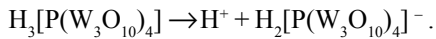
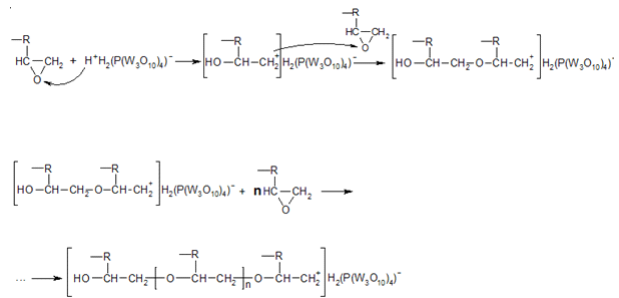


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання ЕД-20(1) і ЕФВК (2) складу ЕД-20:ФВК:вода=99:1:1

каталітичної катіонної полімеризації [3, 8]. Початкова стадія цього процесу – дисоціація гетерополікислоти за наявності води за рівнянням:



Далі, згідно із запропонованим механізмом каталітичної катіонної полімеризації епоксидних сполук, відбувається процес ініціювання за участю протона сильної кислоти ФВК і подальший ріст ланцюга за схемою:



Обрив макромолекулярних ланцюгів, вірогідно, здійснюється за рахунок взаємодії активного центру ( $-CH^+$ ) з сильними нуклеофільними агентами (нейтральними молекулами, наприклад  $H_2O$ , або іонами) за механізмом нуклеофільного приєднання.

В ІЧ-спектрі епоксифосфорвольфрамового полімеру зникає смуга  $915 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, спектр 1) коливання оксиранових груп [9]. Замість цієї смуги в продукті реакції з'являється смуга  $1107 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2), характерна для коливань (C–O–C) груп, що є підтвердженням взаємодії активних центрів зростаючих ланцюгів з оксирановими групами епоксидних олігомерів та утворення зшитих структур за схемою. Разом з тим, в ІЧ-спектрі продукту полімеризації з'являється інтенсивна смуга з максимумом за  $3414 \text{ cm}^{-1}$  валентних коливань гідроксильних груп. Її зміщення і форма свідчать про перебіг реакції за механізмом катіонної полімеризації. Отже, ІЧ-спектроскопічні дані надійно вказують на катіонну полімеризацію епоксидної

Таблиця 1. Склади епоксидних композицій, їх руйнівна напруга при розтязі і водопоглинання

№ п/п	ЕД-20, мас.ч.	ФВК, мас.ч.	Вода, мас.ч.	ОК, мас.ч.	$\sigma_p$ , МПа	Водопоглинання, %
1	99,5	0,5	0,5	-	24,4	0,16
2	99,5	0,5	0,5	5	31,4	0,17
3	99,0	1,0	1,0	5	32,4	0,18
4	98,5	1,5	1,5	5	33,1	0,27
5	98,0	2,0	2,0	5	37,5	0,30
6	97,0	3,0	3,0	5	48,3	0,31
7	96,0	4,0	4,0	5	30,1	0,32
8	99,5	0,5	0,5	10	31,9	0,21
9	99,0	1,0	1,0	10	32,0	0,24
10	98,5	1,5	1,5	10	34,0	0,25
11	98,0	2,0	2,0	10	35,5	0,26
12	97,0	3,0	3,0	10	40,9	0,26
13	96,0	4,0	4,0	10	30,3	0,27
14	99,5	0,5	0,5	15	28,5	0,16
15	99,0	1,0	1,0	15	29,4	0,17
16	98,5	1,5	1,5	15	34,6	0,22
17	98,0	2,0	2,0	15	40,1	0,25
18	97,0	3,0	3,0	15	41,5	0,26
19	96,0	4,0	4,0	15	31,8	0,27
20	90,0	ПЕПА,10	-	5	35,6	0,47
21	90,0	ПЕПА,10	-	10	29,6	0,71
22	90,0	ПЕПА,10	-	15	28,0	0,92

Таблиця 2. Температури склування епоксидних композицій за даними ДСК

Склад	$T_c$
ЕД:ФВК:В:ОК 99:1:1:5	140,4
ЕД:ФВК:В:ОК 99:1:1:10	141,5
ЕД:ФВК:В:ОК 99:1:1:15	142,4
ЕД:ФВК:В:ОК 99:2:2:5	114,7
ЕД:ФВК:В:ОК 99:2:2:10	115,6
ЕД:ФВК:В:ОК 99:2:2:15	117,5
ЕД:ПЕПА:ОК 90:10:5	93,5
ЕД:ПЕПА:ОК 90:10:10	91,6
ЕД:ПЕПА:ОК 90:10:15	93,2

смоли за наявності водного розчину ФВК.

Як видно із даних табл. 1, руйнівна напруга при розтязі епоксидних полімерів, затверднених ФВК, істотно підвищується за наявності ОК. Високі значення міцності мають епоксидні композиції, затверднені ФВК у кількості 0,5; 1,0; 1,50; 2,0; 3,0 і 4,0 мас. ч. і з вмістом ОК 5, 10 і 15 мас. ч. Максимальні значення міцності мають поліепоксиди з вмістом ФВК 3 мас. ч., наповнені 5, 10 і 15 мас. ч. оксиду кремнію (табл. 1). При збільшенні вмісту ФВК до 4 мас. ч. за вмісту ОК 5, 10 і 15 мас. ч. значення міцності зменшуються, очевидно, внаслідок збільшення кількості реакцій обриву макроланцюгів під впливом води та утворення полімерів з меншою кількістю вузлів зшивання (табл. 1).

Збільшення руйнівної напруги при розтязі поліепоксидів, затверднених ФВК і наповнених дисперсним ОК, порівняно з наповненими ОК поліепоксидами, затвердненими ПЕПА, можна пояснити утворенням додаткової фізичної сітки водневих зв'язків у граничному шарі за рахунок гідроксильних груп ФВК і макроланцюгів та гідроксильних груп, що перебувають на

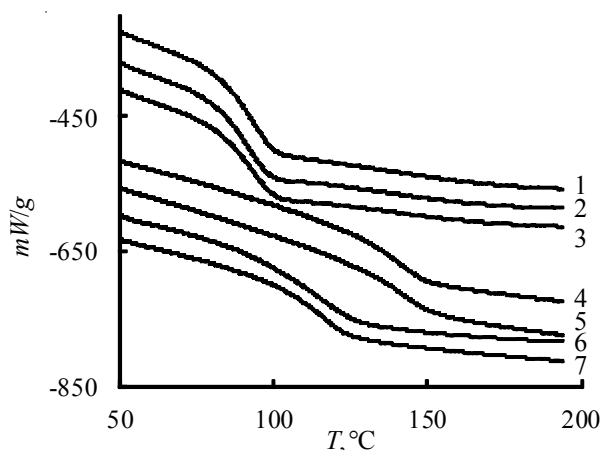


Рис. 2. ДСК-криві епоксиполімерів, затверднених поліетиленполіаміном за наявності ОК (ЕД-20:ПЕПА:ОК): 1 – 90:10:5; 2 – 90:10:10 і 3 – 90:10:15 мас. ч.; затверднених водним розчином ФВК за наявності ОК (ЕД-20:ФВК:вода:ОК): 4 – 91:1:1:5; 5 – 99:1:1:15; 6 – 98:2:2:5 і 7 – 98:2:2:15 мас. ч.

поверхні наповнювача [10].

Результати вимірювань водопоглинання епоксидних полімерів за добу, затверднених 1–3 % ФВК, за наявності 5, 10 і 15 мас. ч. ОК наведені в табл. 1. Із даних таблиці видно, що епоксидні полімери, затверднені ФВК, мають значення водопоглинання нижчі порівняно з епоксиамінними полімерами, наповненими такою ж кількістю ОК. Ці результати свідчать про більшу густину просторової сітки епоксидних полімерів, затверднених ФВК, порівняно з епоксиамінними.

#### Дані ДСК.

ДСК криві при другому нагріванні наведені на рис. 2. На цьому рисунку подана залежність

Таблиця 3. Термогравіметричні характеристики епоксидних композицій

Склад	$T_n - T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta g, \%$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	Кокс. зал. за $T = 800 ^\circ\text{C}, \%$
ЕД:ФВК:вода 99:1:1	275–410	42,0	345	0
ЕД:ФВК:вода:кварц 99:1:1:5	353–389	38	375	4,6
99:1:1:10	371–430	48,5	408	30,0
99:1:1:15	350–377	30,0	364	12,0
98:2:2:5	334–375	31,5	359	8,4
98:2:2:10	340–425	52,5	401	29,0
98:2:2:15	336–376	31,5	363	15,0
97:3:3:5	288–412	56,0	382	26,0
97:3:3:10	286–420	59,0	389	28,0
97:3:3:15	284–410	51,5	385	32,0
ЕД:ПЕПА 90:10	210–450	44	300	1,7
ЕД:ПЕПА:кварц 90:10:5	279–374	33	303	4,5
90:10:10	280–375	33,5	305	7,6
90:10:15	282–378	31,0	312	11,7

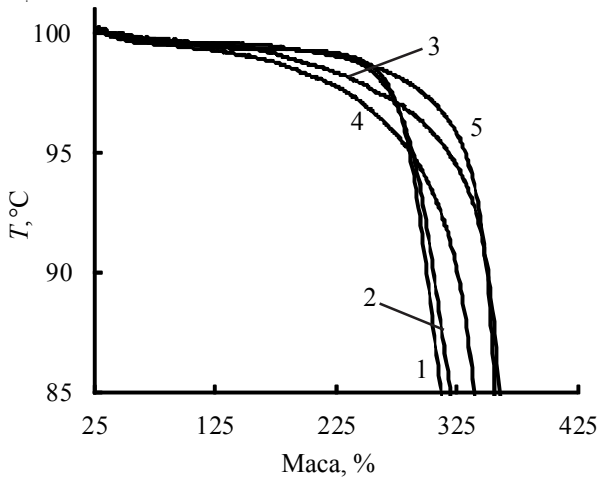


Рис. 3. Залежність втрати маси від температури епоксидних композицій складу: ЕД/ПЕПА/ОК=90/10/5 (1); 90/10/15 (2); ЕД/ФВК/В/ОК=99/1/1/5 (3); 98/2/2/5 (4) і 99/1/1/15 мас.ч. (5)

температур склування ( $T_c$ ) полімерів від вмісту ОК у реакційній суміші при використанні як отверджувача водних розчинів ФВК і ПЕПА. Із даних, наведених на рис. 2 і в табл. 2 видно, що  $T_c$  вищі у випадку використання як отверджувача водного розчину ФВК за його вмісту 1 і 2 мас.ч. та оксиду кремнію 5, 10 і 15 мас.ч. порівняно з епоксидними полімерами, затвердненими ПЕПА з таким же вмістом ОК. Отримані результати вказують на більшу густину просторової сітки епоксидних полімерів, затверднених ФВК порівняно з епоксидними полімерами, затвердненими ПЕПА з таким же вмістом ОК. Температури склування епоксидних композицій, затверднених ФВК з мас.ч. 1 і 2, не істотно зростають з підвищенням вмісту ОК від 5 до 15 мас.ч., але значно спадають з підвищенням вмісту водного розчину ФВК. Отримані результати теплофізичних вимірювань підтверджують участь молекул води в реакції обриву макроланцюгів.

#### Дослідження термічних характеристик епоксидних полімерів.

Результати термогравіметричних досліджень показали, що криві втрати маси при нагріванні ЕАФК і ЕАК, які характеризують процес розкладання, мають однаковий характер (рис. 3). Як видно із рис. 3, ЕАК, наповнені 5 і 15 мас. ч. ОК, розкладаються за нижчої температури порівняно з ЕФВК, наповненими такою ж кількістю ОК. В табл. 3 наведені значення температур початку, кінця і максимальної швидкості розкладання та відсотки масових втрат за температури максимального розкладання ЕФВК і ЕАК. Температури максимальної швидкості розкладання як ЕФВК, так і ЕАК, наповнених ОК, вищі порівняно з температурами розкладання ненаповнених ЕФВК і ЕАК, однак різниця температур ЕФВК, наповнених і ненаповнених ОК, вища порівняно з аналогічними наповненими і ненаповненими ЕАК (табл. 3). Підвищення термостійкості ЕАФК, наповнених ОК, порівняно з ненаповненими

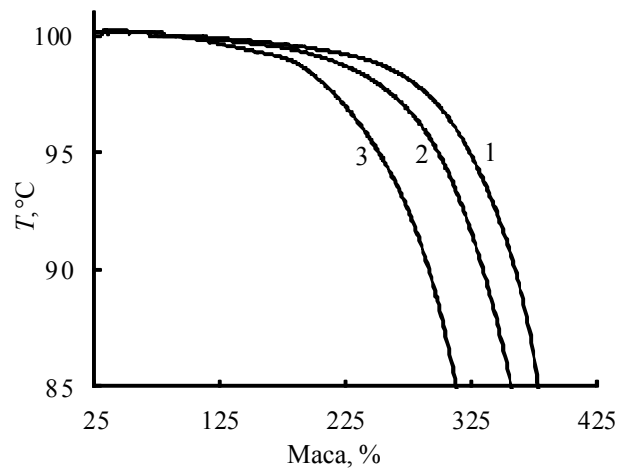


Рис. 4. Залежність втрати маси від температури епоксидних композицій складу: ЕД/ФВК/В/ОК=99/1/1/10 (1); 98/2/2/10 (2) і 97/3/3/10 мас.ч. (3)

можна пояснити утворенням додаткової сітки фізико-хімічних зв'язків у граничних шарах полімеру за рахунок гідроксильних груп ФВК і макроланцюгів та поверхневих гідроксильних груп наповнювача.

Найвищі температури розкладання мають ЕФВК, наповнені 10 мас.ч. ОК (табл. 3). Максимальна швидкість розкладання епоксидного композиту, затвердненого 1 мас.ч. ФВК і наповненого 10 мас.ч. ОК, відбувається за температури 408 °С. Температура максимальної швидкості втрати маси цієї епоксидної композиції, що відповідає основній стадії термоокиснювальної деструкції ефірних груп макроланцюгів і руйнуванню вуглецевого скелета для епоксидних композицій, підвищується на 63 °С порівняно з ненаповненою. Температура початку розкладу композиції на 100 °С вища порівняно з температурою початку розкладу ненаповненої композиції і на 160 °С вища порівняно з епоксидною композицією (табл. 3). При цьому, як і очікувалось, наповнені ЕФВК у процесі термоокиснювальної деструкції згорають з великим коксовим залишком, що можна пояснити наявністю неорганічної складової. Зменшення втрати маси зі збільшенням вмісту ОК в композиції супроводжується збільшенням коксового залишку (табл. 3).

Температура початку розкладання ЕФВК з однаковою кількістю ОК (10 мас.ч.) знижується від 371 °С (зразок ЕФВК 99/1/1) до 340 °С (зразок 98/2/2) і 286 °С (зразок 97/3/3) зі збільшенням від 1 до 3 мас.ч. водного розчину ФВК (табл. 3). В такій же послідовності знижуються температури максимального розкладу цих композицій (рис. 4). Таке зниження температур розкладання, очевидно, є результатом збільшення кількості реакцій обриву макроланцюгів під впливом води та утворення полімерів з меншою густиною полімерної сітки.

#### Висновки.

Синтезовано нові епоксидні полімери на основі

епоксидіанової смоли ЕД-20 і водного розчину ФВК за наявності ОК. Встановлено, що під дією ФВК як каталізатора відбувається полімеризація епоксидних олігомерів за механізмом катіонної полімеризації з утворенням просторово зшитих полімерів, властивості яких залежать від вмісту водного розчину ФВК і ОК. Введення в систему води, як розчинника ФВК, викликає обрив зростаючих полімерних ланцюгів.

Полімери, наповнені дисперсним оксидом кремнію, утворюють додаткову сітку фізико-хімічних зв'язків у граничному шарі полімер – наповнювач, мають вищу руйнівну напругу при розтязі, термостійкість і нижче водопоглинання порівняно з відповідними наповненими оксидом кремнію поліепоксидами, затвердненими поліетиленполіаміном.

## Література

1. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. -М.: Химия, 1982.- 232 с.
2. Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи. -М.: Химия, 1979.- 192 с.
3. Благодравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. -М.: Химия, 1970.-248 с.
4. Шандрук М.І., Матковська О.К., Мамуня Є.П., Зінченко О.В., Лебедєв Є.В. //Полімер. журн. - 2010. - **32**, № 4.- С. 349-354.
5. Kim J.D., Hayashi S., Onoda M., Sato A., Nishimura C., Mori T., Honma I. //Electrochimica Acta. - 2008. - V.53. - P. 7638-7643.
6. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. - 2012. - **34**, № 1. - С. 16-21.
7. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Штомпель В.І., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. - 2012. - **34**, № 3. - С. 261-269.
8. Ван Везер. Фосфор и его соединения. - М: Изд-во иностр. л-ры, 1962. - 687 с.
9. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. - 590 с.
10. Михальский А.И. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. - М.: 1984. - Т.19. - С. 151-219.

Надійшла до редакції 14 березня 2014 р.

## **Синтез и свойства полимеров, полученных на основе эпоксидной смолы и водного раствора фосфорвольфрамовой гетерополикислоты при наличии оксида кремния**

*М.І. Шандрук, О.В. Зинченко, В.В. Давиденко, Г.П. Сыровец*

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

*Синтезировано новые эпоксидные полимеры на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и водного раствора фосфорвольфрамовой гетерополикислоты при наличии оксида кремния(ОК). Установлено, что ФВК является активным катализатором полимеризации эпоксидных олигомеров с образованием шитых полимеров, свойства которых зависят от содержания водного раствора ФВК и ОК. Эпоксидные полимеры, синтезированные при наличии ФВК и ОК, имеют более высокие разрушающие напряжения при растяжении, температуры стеклования, термостойкость и низкое водопоглощение по сравнению с соответствующими наполненными полиэпоксидами, отвержденными полиэтиленполиамином.*

**Ключевые слова:** эпоксидный полимер, гетерополикислота, физико-механические, теплофизические, сорбционные, термические свойства.

## **Synthesis and properties of the polymers based on epoxy resin and water solutions of the phosphotungstic heteropolyacid if there is silicium oxide**

*M.I. Shandruk, O.V. Zinchenko, V.D. Davidenko, A.P. Syrovets*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The epoxy polymers based on the epoxy resin ED-20 and water solutions of the phosphotungstic heteropolyacid if there is silicium oxide have been synthesized. It was determined that the phosphotungstic heteropolyacid is an active catalyst of polymerisation of epoxy oligomers which produce of polymers of spatial construction. Their characteristics depend on contents of water solutions of the phosphotungstic heteropolyacid and silicium oxide. It has higher failer stress of tension, thermal characteristics, heat resistance and low water absorption in comparison with relevant filled polyepoxies hardened by polyethylenepolyamine.*

**Key words:** epoxy polymer, heteropolyacid, physicomechanical properties, thermal charecteristic, sorptive properties.