

УДК 678.686:661.878.271.185:678.017

Структура і термічні властивості полімерів, отриманих на основі епоксидіанової смоли та гетерополікислот

О.К. Матковська¹, Є.П. Мамуня¹, В.І. Штомпель¹, М.І. Шандрук¹, О.В. Зінченко¹, Є.В. Лебедєв¹, G. Boiteux²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Universit  de Lyon, Université Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres,

UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

Синтезовано епоксидні полімери на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 і водних розчинів фосфорвольфрамової та фосформолібденової гетерополікислот. Показано істотний вплив типу гетерополікислоти, вмісту розчинника у вихідній суміші та температурного режиму (22, 80 і 180 °С) на структуру епоксидних полімерів; розглянуто причини такого впливу.

Ключові слова: епоксидний полімер, гетерополікислота, рентгенівський аналіз, термомеханічний аналіз, густина зшивання.

Вступ.

Епоксидні смоли займають одне з провідних місць серед матеріалів, які на сьогодні використовуються як матеріали для клеїв, покриттів, герметиків і литтєвих складів, оскільки вони зручні в технологічному застосуванні та мають широкий діапазон цінних властивостей, зокрема високу адгезійну здатність, хороші механічні властивості, хімічно- і термостійкість тощо [1, 2]. Хімічна будова епоксидних олігомерів дає змогу отримувати матеріали з заданими властивостями, використовуючи отверджувачі різної природи. Як відомо, молекули епоксиду здатні реагувати з отверджувачами або між собою [3]. Отже, відповідно до механізму дії на епоксидні олігомери, розрізняють [3–5]: отверджувачі, які взаємодіють з епоксидною смолою шляхом приєднання активного атома водню до епоксидної групи, і, таким чином, впливають на властивості отриманого полімеру завдяки вбудовуванню в полімерну матрицю. До таких отверджувачів належать аміни, бі- і поліфункціональні карбонові кислоти та їх ангідриди; отверджувачі – каталізатори гомополімеризації епоксидних смол, які не зв'язані хімічно з матрицею отриманого полімеру. До таких отверджувачів належать кислоти та основи Льюїса як органічної, так і неорганічної природи.

Такий перспективний тип неорганічного отверджувача каталітичної дії як гетерополікислота (ГПК) на сьогодні маловивчений. ГПК мають широкий діапазон цінних властивостей: високі термостабільність і кислотність, вони добре розчиняються в воді та інших полярних розчинниках і не токсичні. Висока реакційна здатність епоксидних олігомерів у поєднанні з

каталітичною ефективністю, селективністю та стабільністю в розчинах і твердому стані ГПК [6–10] дають можливість створювати полімерні матеріали з покращеними властивостями, наприклад з високими показниками водостійкості, адгезії, термостабільності [11] і регульованою величиною провідності [12].

Гетерополікислоти належать до поліоксометалатів (ПОМ). Залежно від хімічного складу аніони ПОМ поділяються на два типи – ізополіаніони $[M_m O_y]^{p-}$ та гетерополіаніони $[X_x M_m O_y]^{q-}$, де $x \leq m$, М – атом металу, Х – гетероатом, який, у випадку розташування в центрі поліаніона, також називається центральним атомом. Різниця між двома типами поліоксосолекул не принципова. В кислотному каталізі найчастіше застосовують ГПК структури Кеггіна [6, 13–15], в яких 1 центральний гетероатом (P^{5+} або Si^{4+}) у вигляді тетраедра HO_4 оточений 12-ма октаедрами MO_6 (з атомом металу W^{6+} або Mo^{6+}). Показано, що фосфорвольфрамову ($X = P, M = W$) і фосформолібденову ($X = P, M = Mo$) ГПК Кеггінової структури можна сумішати з епоксидною смолою у вигляді водних розчинів [11, 12].

Метою дослідження було вивчення впливу типу гетерополікислоти Кеггінової структури, а саме фосфорвольфрамової та фосформолібденової, кількості розчинника (води) та термообробки на структуру полімерів, отриманих на основі епоксидіанової смоли.

Експериментальна частина.

Об'єктом дослідження були епоксидні композиції, отримані затвердненням дигліцидилового ефіру

дифенілолпропану (олігомер ЕД-20) водними розчинами фосфорвольфрамової $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ (ФВК) і фосформолібденової $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (ФМК) кислот різних концентрацій (від 1/1 до 1/9 ГПК/вода), в той час як співвідношення ЕД-20/суха ГПК у досліджуваних системах було 99/1 мас.ч в усіх випадках. Реакційну суміш вміщували в форми з фторопласту і затвердівали за кімнатної температури (22 °С).

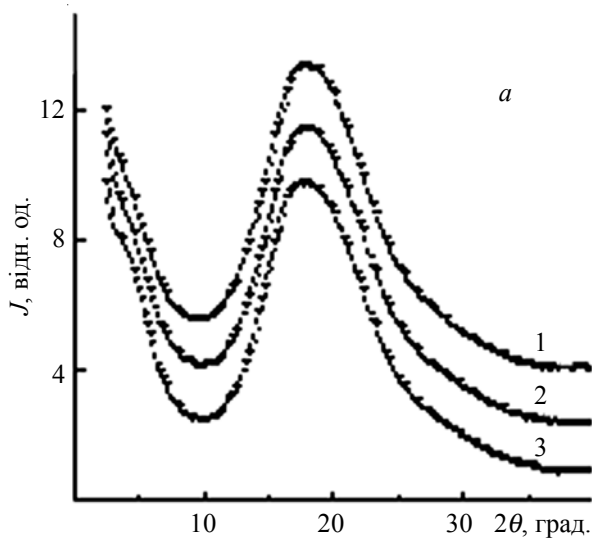
Структурні характеристики вивчали методами ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШРПП), термомеханічного аналізу (ТМА) та диференційної сканувальної калориметрії (ДСК).

Дослідження особливостей ближнього упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок епоксидних полімерів проводили методом ШРПП за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07. Дослідження виконували в CuK_{α} -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром. Досліджували: зразки, затверднені за кімнатної температури (22 °С); зразки, затверднені за кімнатної температури протягом доби з наступним витриманням протягом 3 год. за температури 80 °С; зразки, затверднені за кімнатної температури протягом доби з наступним витриманням протягом 3 год. за температури 80 °С і, пізніше, протягом 20 хв. за температури 180 °С. Величину періоду (d) ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів при трансляції їх у просторі розраховували згідно із рівнянням Бреґга:

$$d = \lambda(2\sin\theta_{max})^{-1}, \quad (1)$$

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_{α} -випромінювання $\lambda=0,154$ нм); $2\theta_{max}$ – кутове положення дифракційного максимуму на рентгенівських дифрактограмах епоксидних полімерів.

Термомеханічні дослідження епоксидних полімерів



проводили на оригінальному обладнанні для термомеханічного аналізу в режимі пенетрації. На зразок розміром 8x8x0,75 мм здійснювали тиск індентором з плоским кінцем діаметром 3 мм силою 3,5 Н. Реєстрували проникнення індентора у зразок під дією навантаження за підвищення температури. Точність вимірювань становила 0,5 мкм. Швидкість розігрівання зразка була 5 °С/хв. в інтервалі від кімнатної до температури 300 °С. Кількість сегментів (вузлів зшивання) в одиниці об'єму n_c (моль/см³) розраховували за формулою:

$$n_c = \rho / M_c, \quad (2)$$

де: ρ – густина полімеру, що дорівнює 1,205 г/см³; M_c – середня молекулярна маса сегмента між вузлами полімерної сітки (г/моль) визначається за формулою [16, 17]:

$$M_c = \frac{3R\rho T_e}{E_e} = \frac{3R\rho T_e \Delta l_e S}{l_0 F}, \quad (3)$$

де: R – універсальна газова стала, що дорівнює 831,4 Н·см/(моль·К); T_e – температура переходу в високоеластичний стан, К; E_e – рівноважний високоеластичний модуль, МПа; Δl_e – деформація зразка при досягненні високоеластичного стану, мкм; l_0 – початкова товщина зразка в склоподібному стані, мкм; S – площа індентора, см²; F – сила, прикладена до зразка, Н.

Калориметричні вимірювання проводили на приладі TA Instruments DSC Q2000 в інтервалі температур 0–170 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв. Температури склування (T_g) визначали як середину переходу склування на ДСК кривих при другому нагріванні.

Результати та їх обговорення.

Дані ШРПП

При співставленні ширококутових рентгенівських

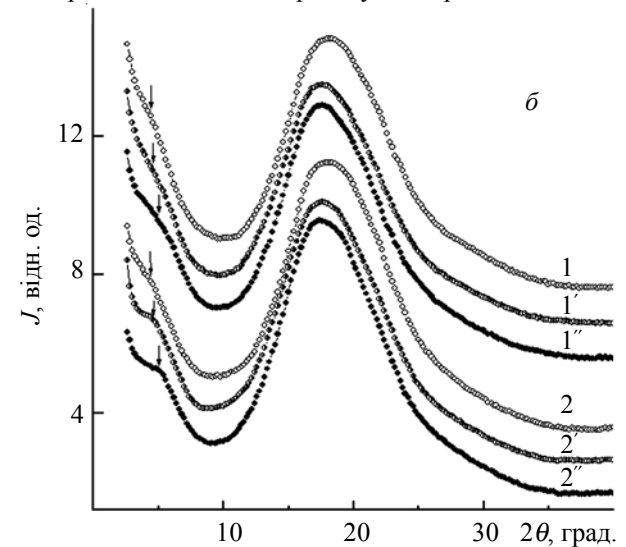


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми епоксидних полімерів: а – отриманих за співвідношення ЕД-20/ФВК=99/1 з вмістом розчинника в реакційній суміші: 1 (1) 3 (2) і 9 мас. ч. води (3); б – затверднених за допомогою ФВК (1, 1', 1''), ФМК (2, 2', 2'') за температури 22 °С (1, 2) та відпалених за температури 80 °С (1', 2') і 180 °С (1'', 2'')

Таблиця 1. Середня відстань між шарами міжвузлових ланок сітчастих епоксиолімерів, отриманих при використанні гетерополікислот як отверджувачів

Гетерополі-кислота	Температура термообробки (T), °C	Склад полімеру ЕД-20/ГПК/вода	Основний		Вторинний	
			за інтенсивністю дифракційний максимум			
			$2\theta_{max}$, град	d_1 , нм	$2\theta_{max}$, град	d_2 , нм
ФВК	22	99/1/1	18,2	0,48	-	-
		99/1/3	18,2	0,48	4,4	2,0
		99/1/9	17,9	0,49	4,2	2,1
ФВК або ФМК	22	99/1/3	18,2	0,48	4,4	2,0
	80		17,6	0,50	4,7	1,9
	180		17,6	0,50	5,0	1,8

дифрактограм епоксидних полімерів сітчастої будови, отриманих при затвердненні епоксидного олігомеру ЕД-20 водними розчинами ГПК (рис. 1), видно, що на дифрактограмах наявні два дифракційні максимуми дифузного типу, різні за інтенсивністю і виразністю прояву. За більших кутів розсіювання (2θ від 17 до 19°) спостерігається основний за інтенсивністю дифракційний максимум, виразний у всіх випадках; за менших кутів розсіювання (2θ від 4 до 5°) спостерігається вторинний за інтенсивністю дифракційний максимум, виразність якого залежить від складу полімеру та його термічної передісторії.

Дослідження впливу вмісту води в реакційній суміші на структуру полімерів.

При співставленні ширококутових рентгенівських дифрактограм епоксифосфорвольфрамових полімерів, затверднених водними розчинами ФВК (рис. 1а) за вмісту води 1, 3 і 9 мас. ч., видно, що кількість розчинника ФВК має значний вплив на тонку структуру цих полімерів. Так, кутове положення $2\theta_{max}$ основного за інтенсивністю дифракційного максимуму становить 18,2° за вмісту води в реакційній суміші 1 і 3 мас.ч., або 17,9° за 9 мас.ч. Величина періоду ближнього упорядкування фрагментів епоксидних міжвузлових молекулярних ланок (d_1), згідно із рівнянням Брега, становить 0,48 і 0,49 нм відповідно. Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Істотна також залежність величини періоду d_2 розміщення у просторі фрагментів епоксидних полімерів від вмісту води, на яку вказує вторинний за інтенсивністю дифракційний максимум (в області кутів розсіювання 2θ від 3 до 6°): за 1 мас. ч. води (рис. 1а, крива 1) такий максимум відсутній; за 3 мас. ч. води (рис. 1а, крива 2) на дифрактограмі епоксидного полімеру має місце малопомітний перегин за $2\theta_{max}=4,4^\circ$ ($d_2 \approx 2,0$ нм); при подальшому зростанні вмісту води до 9 мас. ч. на дифрактограмі (рис. 1а, крива 3) з'являється чітко виражений дифракційний максимум дифузного типу за $2\theta_{max}=4,2^\circ$ ($d_2 \approx 2,1$ нм).

Дослідження впливу попередньої термічної передісторії зразків і типу ГПК на структуру епоксидних полімерів.

Для вивчення впливу попередньої термічної передісторії полімеру на його структурні характеристики

було досліджено зразки, затверднені водними розчинами ГПК/вода за співвідношенням 1/3. При співставленні ширококутових рентгенівських дифрактограм епоксифосфорвольфрамових полімерів, отриманих за наявності водного розчину ФВК (рис. 1б, криві 1–1'') або ФМК (рис. 1б, криві 2–2''), видно, що кутове положення дифракційних максимумів не залежить від типу ГПК, а визначається тільки попередньою термічною передісторією зразків.

Для епоксидних полімерів, затверднення яких здійснювали за кімнатної температури, основний за інтенсивністю дифракційний максимум знаходиться за $2\theta_{max} \approx 18,2^\circ$, що відповідає величині періоду ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів d_1 , рівній 0,48 нм (рис. 1б). Після відпалювання за температури 80 °C має місце зміна положення основного за інтенсивністю дифракційного максимуму до $2\theta_{max} \approx 17,6^\circ$ (криві 1'–2'). Тобто, період d_1 ближнього упорядкування фрагментів епоксидних молекулярних ланок зростає до 0,50 нм. Відпалення за температури 180 °C не викликає подальшої зміни періоду ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів (криві 1'', 2'').

Вторинний за інтенсивністю дифракційний максимум для епоксидних полімерів, затверднення яких здійснювали за кімнатної температури, спостерігається за $2\theta_{max} \approx 4,4^\circ$ ($d_2 \approx 2,0$ нм). Після відпалювання зразків епоксидного полімеру за температури 80 °C, а потім 180 °C, має місце зсув дифракційного максимуму в область більших кутів: відповідно до $2\theta_{max} \approx 4,7$ і $5,0^\circ$, що свідчить про зменшення періоду ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів d_2 до 1,9 і 1,8 нм відповідно.

Кутові положення дифракційних максимумів, а відповідно і значення періодів ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів, наведені в табл. 1.

Підвищення температури обробки епоксидних полімерів викликає збільшення виразності вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму при використанні як отверджувачів водних розчинів ФВК і ФМК. Проте, при кожній однаковій попередній термообробці зразків, на рентгенівських дифрактограмах епоксиолімерів, отриманих за допомогою ФМК,

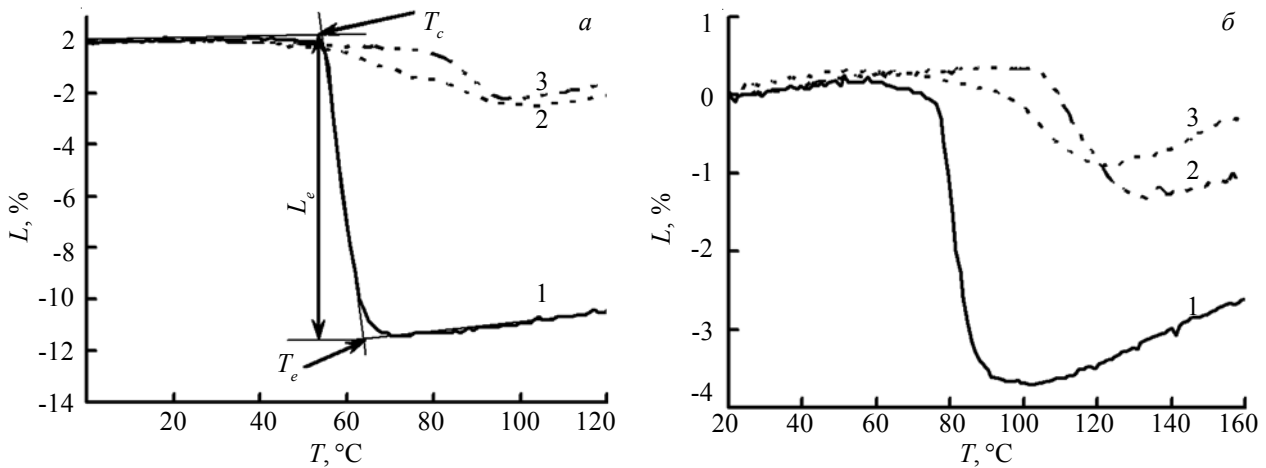


Рис. 2. Термомеханічні криві для епоксидних полімерів складу ЕД/ГПК/вода=99/1/3, підданих дії температурного поля за температури: 22 (1), 80 (2) і 180 °С (3) при використанні як отверджувачів водних розчинів фосформолібденової (а) і фосфорвольфрамової гетерополікислот (б)

інтенсивність вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму вища, ніж для полімерів, отриманих за допомогою ФВК.

Дані ТМА

На рис. 2 на термомеханічних кривих подано область в'язкопружної поведінки для просторово-структурованих епоксидних полімерів складу ЕД-20/ГПК/вода = 99/1/3, отриманих при використанні як отверджувачів водних розчинів ФВК (а) та ФМК (б), термооброблених за різних теплових режимів. За температур нижчих температури склування (T_c), полімер перебуває в склоподібному стані, вищих T_c – у високоеластичному стані. Температура високоеластичного стану (T_e) відповідає максимальній деформації зразка у високоеластичному стані. Величина деформації зразка $L_e = \Delta l / l_0$ у температурному діапазоні ($T_c - T_e$) зумовлена значенням середньої молекулярної маси епоксидного полімеру між вузлами зшивки.

Теплофізичні та структурні параметри епоксидних полімерів, отримані з кривих ТМА, наведені в табл. 2.

Величини T_c полімерів, отриманих при використанні як отверджувача водних розчинів ГПК за співвідношення ГПК/вода = 1/3 у випадку використання ФВК ($T_c = 76-105$ °С) вищі порівняно з системами, отриманими з допомогою ФМК ($T_c = 69-100$ °С)

при будь-якій однаковій термообробці зразків. Прогрівання полімерів за температури 80 °С підвищує їхню T_c приблизно на 30 °С порівняно зі зразками, затвердненими за температури 22 °С. Подальше їх прогрівання викликає спад T_c на 15 °С у випадку ФВК і на 31 °С у випадку ФМК. Залежність зміни T_e для полімерів, затверднених ФВК, від температури прогрівання має такий же характер (88, 126 і 119 °С внаслідок термообробки за 22, 80 і 180 °С відповідно), тоді як для полімерів, затверднених ФМК, T_e зростає (83, 115 і 120 °С) при підвищенні температур термообробки. Деформація зразків (L_e) максимальна внаслідок полімеризації зразків за температури 22 °С, значно спадає внаслідок термообробки за температури 80 °С, і, для полімеру ЕД/ФМК/вода, знову дещо зростає внаслідок термообробки за температури 180 °С. Причому, для зразків, отриманих з використанням ФВК, величини деформації нижчі, ніж для зразків, отриманих з використанням ФМК. Цікаво відмітити, що тангенси кута нахилу $\Delta L_e / \Delta T$ для ділянок на термомеханічних кривих, які відповідають високоеластичній деформації зразка в інтервалі $T_c - T_e$, значно залежать від температури термообробки досліджуваних епоксидних полімерів. Величини $\Delta L_e / \Delta T$ більші для полімерів, отриманих з використанням ФМК,

Таблиця 2. В'язкопружні властивості епоксиолімерів складу ЕД-20/ГПК/вода = 99/1/3

Тип ГПК	T_m , °С	T_c , °С	T_e , °С	Інтервал $T_c - T_e$, °С	Деформація зразка в діапазоні температур $T_c - T_e$ (L_e), %	Тангенс кута нахилу $(\Delta L_e / \Delta T) \cdot 10^3$, град ⁻¹	M_c , г/моль	Густина зшивки, $n_c \cdot 10^3$, моль/см ³
ФВК	22	76	88	12	4,4	3,66	984	1,224
	80	105	126	21	1,8	0,86	446	2,704
	180	90	119	29	1,4	0,48	340	3,543
ФМК	22	74	83	9	11,5	12,77	2537	0,475
	80	100	115	15	2,3	1,53	553	2,179
	180	69	120	51	2,7	0,53	658	1,833

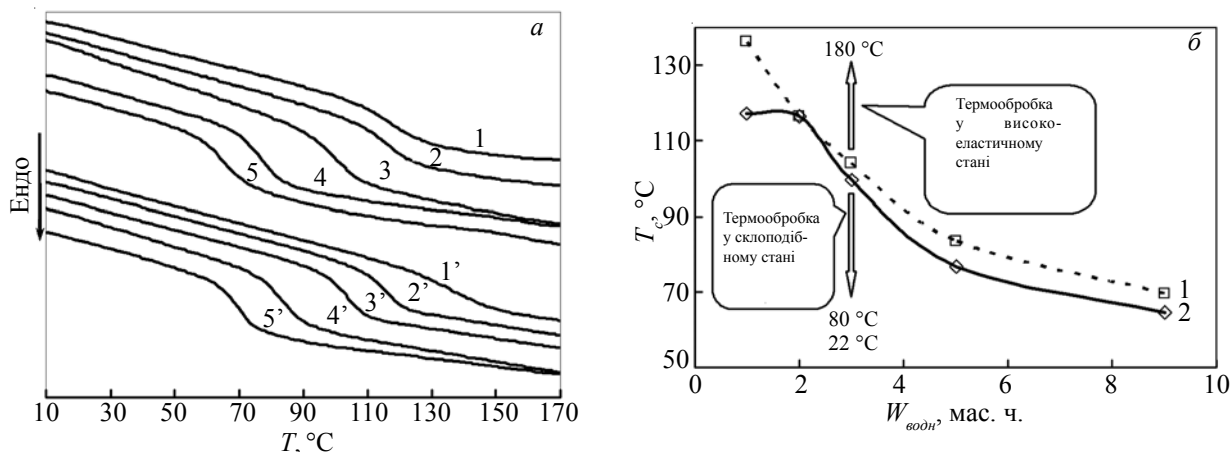


Рис. 3. ДСК-криві епоксиполімерів, затверднених водними розчинами ГПК, отримані при другій прогонці (а): фосфор вольфрамова (1–5) і фосформолібденова кислота (1'–5'). Співвідношення ГПК/вода: 1/1 (1, 1'); 1/2 (2, 2'); 1/3 (3, 3'); 1/5 (4, 4'); 1/9 (5, 5'). Температури склування досліджуваних полімерів при використанні як отверджувачів водних розчинів (б): ФМК (1) і ФВК (2)

ніж для полімерів, отриманих з використанням ФВК. Це відбувається як за рахунок більшої величини високоеластичної деформації, так і внаслідок вужчого інтервалу переходу до високоеластичного стану T_c – T_e .

За формулою (3) розраховано середні молекулярні маси епоксидних полімерів між вузлами зшивки. M_c зменшуються при підвищенні температури термообробки у випадку використання як отверджувача водного розчину ФВК (984; 446 і 340 г/моль). У випадку використання водного розчину ФМК величина M_c спершу зменшується майже в 5 разів (з 2537 до 553 г/моль), а при подальшому підвищенні температури – дещо зростає – до 658 г/моль (внаслідок термообробки за температури 22, 80 і 180 °C відповідно). За формулою (2) розрахована густина зшивки, яка є величиною, оберненою до середньої молекулярної маси між вузлами зшивки.

Дані ДСК.

ДСК криві при другому нагріванні наведені на рис. 3а. Отримані значення T_c епоксидних полімерів наведено у вигляді залежності T_c досліджуваних полімерів від вмісту води в реакційній суміші при використанні водних розчинів ФВК і ФМК на рис. 3б.

При зростанні кількості введеної в реакційну суміш води від 1 до 9 мас. ч. T_c отриманих полімерів зменшується: зі 117,2 до 64,6 °C при використанні як отверджувача ФВК і з 136,3 до 69,7 °C – ФМК. Видно, що T_c вища у випадку використання як отверджувача водного розчину ФМК, порівняно з ФВК, і вона значно підвищується з ростом концентрації розчину ГПК (тобто, зі зменшенням кількості води у вихідній суміші). Величина T_c кожного визначеного полімеру дає змогу оцінити його стан та інтенсивність руху окремих ланок епоксидного зразка під дією температури.

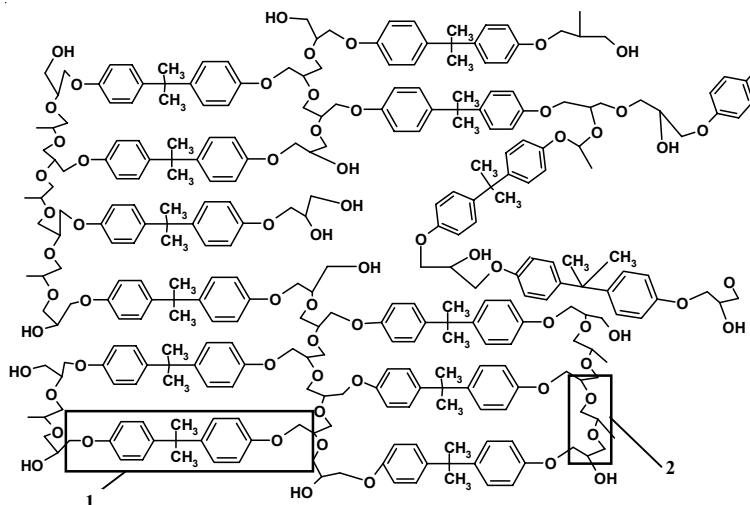


Рис. 4. Ідеалізована модель фрагмента просторово зшитого епоксидної матриці: 1 – основні, 2 – зшиваючі ланки

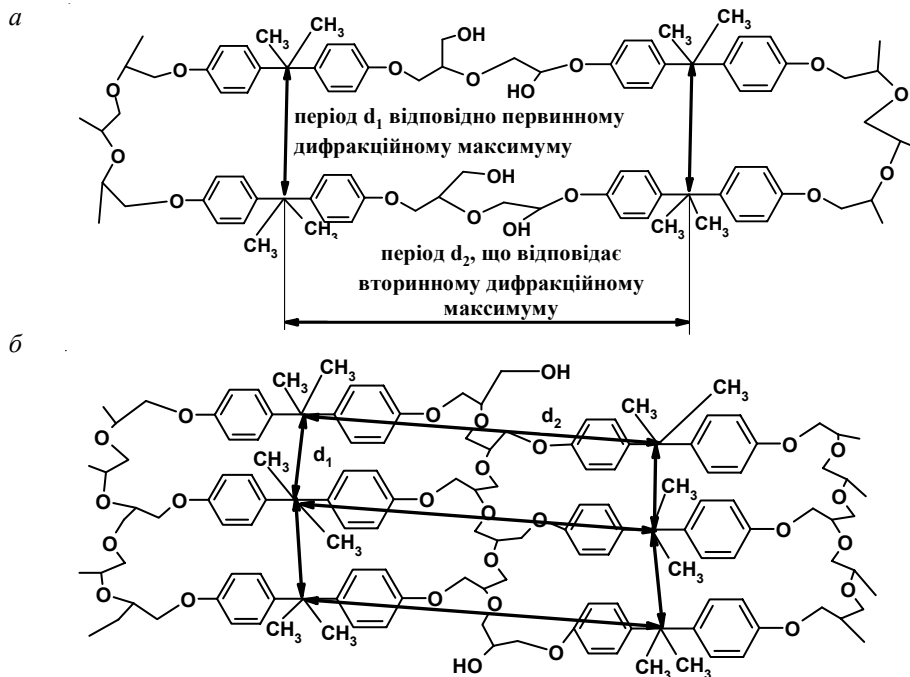


Рис. 5. Ідеалізована модель фрагментів просторово зшитої епоксидної матриці за значень M_c : високого (а); мінімально можливого (б)

Обговорення результатів.

При взаємодії епоксидної смоли і водних розчинів ГПК відбувається гомополімеризація олігомеру ЕД-20 внаслідок каталітичної дії отверджувача, тобто виникає просторово зшита епоксидна матриця, яка не зв'язана хімічно з фрагментами ГПК. Введення в систему води, як розчинника ГПК, викликає утворення обривів зростаючого полімерного ланцюга, епоксидна матриця збагачується високомолекулярними ділянками, що містяться між вузлами зшивки [12]. На рис. 4 подана ідеалізована модель фрагмента просторово зшитої епоксидної матриці (без зображення конформацій молекулярних ланок).

Як видно з рис. 4, просторово-структурована матриця епоксидного полімеру, отриманого при використанні водних розчинів ГПК як отверджувачів, містить між вузлами зшивки такі ланки: основні – фрагменти епоксидного олігомеру, розміщені між його епоксидними кільцями, або декілька таких фрагментів, послідовно з'єднаних внаслідок полімеризації по епоксидних кільцях; зшиваючі ланки, утворені внаслідок реакції гомополімеризації при розкритті епоксидних кілець; ці ланки є “зшиваючими елементами” для ланок (1) (рис. 4).

Наявні на рентгенівських дифрактограмах дифракційні максимуми вказують на такі періоди ближнього упорядкування фрагментів епоксидного полімеру при трансляції їх у просторі: основний за інтенсивністю дифракційний максимум 0,48–0,50 нм і вторинний 1,8–2,1 нм. Очевидно, такими фрагментами є

пари фенольних кілець з високою електронною густиною, здатні викликати розсіювання рентгенівських променів. На рис. 5а вказано періоди ближнього упорядкування пар фенольних кілець, яким відповідають основний і вторинний за інтенсивністю дифракційні максимуми.

Проведено теоретичний розрахунок максимально можливої відстані між центрами пар фенольних кілець d_2 , які розташовані вздовж основних ланок (1) (рис. 4), у граничному випадку, тобто всі валентні кути в ланцюзі полімеру прийняті рівними 180° . Тоді центром пари фенольних кілець є атом вуглецю, який зв'язує два фенольні кільця в пару, і на якому перебуває центр електронної густини, а ділянка полімеру між парами фенольних кілець має таку конформацію, за якої центри всіх атомів аліфатичної частини ланки перебувають на одній прямій. Максимально можлива відстань між центрами пар фенольних кілець розрахована як сума значень усереднених довжин хімічних зв'язків [18] і становить 2,19 нм.

Величини валентних кутів визначаються природою атомів, впливом найближчих елементів епоксидної матриці, довжиною ланцюга, відстанню до зшиваючих ланок і, зазвичай, вони менші, ніж 180° . Відмінність величин валентних кутів від 180° , а також їх відносне розташування в просторі на різних площинах, є причиною меншого експериментального значення величини періоду між центрами фенольних кілець d_2 (1,8–2,1 нм) порівняно з теоретичною (2,19 нм). Слід також відмітити, що за меншого за 180°

валентного кута «фенольне кільце – зв'язуючий вуглець – фенольне кільце», центр електронної густини не буде розташований на зв'язуючому вуглецеві, що є ще однією причиною відхилення експериментальних даних від теоретичних розрахунків.

На рис. 5 зображено ідеалізовані фрагменти просторово зшитої епоксидної матриці з високим (а) та мінімально можливим (б) значеннями M_c (без врахування конформацій). Мінімумально можливе значення M_c полімеру між вузлами зшивки відповідає повністю зшитому епоксидному полімеру (рис. 5б) і дорівнює 113 г/моль [12]. Оскільки M_c всіх досліджуваних полімерів (табл. 2) вище мінімумально можливої, то структура полімеру проміжна щодо моделей, зображених на рис. 5.

За високих значень M_c (рис. 5а) конформація фрагмента полімеру, що розміщений вздовж основних ланок (рис. 4, фрагмент 1), більш відповідає теоретичному розрахунку, ніж у випадку максимумально можливого зшивання. Конформація фрагмента просторово зшитої епоксидної матриці у випадку мінімумально можливої M_c сприяє зменшенню значення періоду d_2 , що відповідає вторинному дифракційному максимуму, порівняно з теоретично розрахованим за рахунок того, що проекція зшиваючої ланки перебуває під кутом, меншим 180° до проекцій основної (рис. 5б). Отже, значення періоду між центрами пар фенольних кілець вздовж основних ланок (рис. 4, фрагмент 1) залежить від того, до якої з моделей, зображених на рис. 5, більше наближена структура епоксидного полімеру. При наближенні структури епоксидної матриці до моделі, зображеної на рис. 5б, величина зазначеного періоду зменшується.

Відстань d_1 між центрами пар фенольних кілець, які розташовані паралельно зшиваючим ланкам, визначається довжиною і конформацією цих ланок (рис. 4, фрагмент 2), а також конформацією основних ланок (рис. 4, фрагмент 1). Відповідно до даних ШРПП [19, 20], на дифрактограмах полімерів, отриманих твердненням епоксидного олігомеру ЕД-20 за допомогою триетилтетрааміну (ТЕТА), наявний дифракційний максимум дифузного типу за кута $17,5-17,6^\circ$. Це відповідає періоду ближнього упорядкування, приблизно рівному 0,51 нм. Враховуючи відмінність механізмів полімеризації епоксидної смоли при використанні ТЕТА, який вбудовується в епоксидну матрицю, та при застосуванні ГПК як отверджувачів каталітичної дії, вище значення періоду полімеру ЕД/ТЕТА (0,51 нм) порівняно з ЕД/ГПК/вода (0,48–0,50) є очікуваним.

Вплив кількості розчинника на структуру епоксидних полімерів.

Виникнення і наступне посилення інтенсивності вторинних дифракційних максимумів на рентгенограмах епоксидного полімеру ЕД-20/ФВК/вода при зростанні кількості води від 1 до 3, і, пізніше, до 9 мас. ч.

свідчить про перехід системи від структури з відсутнім ближнім впорядкуванням пар фенольних кілець, розташованих вздовж основних ланок, до слабо впорядкованого і з вираженим ступенем впорядкування. Збільшення кількості води в реакційній суміші, по-перше, за рахунок більш рівномірного розподілу тепла, що виділяється в ході екзотермічної реакції, перешкоджає локальним перегріванням, і, по-друге, сприяє повільнішому перебігу реакції, що сприяє утворенню більш рівноважної структури [12]. Оскільки M_c досліджуваних полімерів зростають при збільшенні кількості води у реакційній суміші [12], структура епоксидної матриці більш наближена до моделі, зображеної на рис. 5а, ніж 5б. Відповідно до конформаційних змін, значення періоду d_2 при переході від систем з 3 до 9 мас. ч. води в реакційній суміші зростає з 2,0 до 2,1 нм. Зростання періоду ближнього впорядкування пар фенольних кілець вздовж зшиваючих ланок d_1 з 0,48 до 0,49 нм при переході від систем з 1 до 9 мас. ч. води в реакційній суміші відбувається, ймовірно, внаслідок ефективного відштовхування пар фенольних кілець між собою зі зростанням вільного об'єму в полімерній матриці.

Вплив термічної передісторії зразків на їхню структуру.

Оскільки внаслідок дії на зразки температурного поля відбувається зміна M_c ланцюга між вузлами зшивки (табл. 2), то можна визначити яка із зображених на рис. 6 моделей в більшій мірі відповідає зшитій епоксидній матриці. Отже, основні ланки зразків епоксидних полімерів, затверднення яких здійснювали за температури 22°C , переважно високомолекулярні (тобто складаються з двох і більше олігомерних фрагментів) (рис. 5а). Обробка зразків за температури 80°C зменшує кількість високомолекулярних основних ланок за рахунок утворення поперечних ланок, і, відповідно, з наближенням значення M_c до мінімумально можливого – 113 г/моль [12], зростає кількість фрагментів, зображених на рис. 5б. Отже, внаслідок термообробки за температури 80°C відбуваються процеси дополімеризації полімерних зразків, що викликають зменшення M_c і, відповідно, зміну періодів ближнього впорядкування ланок епоксидного полімеру.

Оскільки термообробка зразків за температури 180°C впливає на M_c неоднозначно, то механізм подальшого її впливу на величину періодів ближнього впорядкування пар фенольних кілець, що перебувають вздовж основних ланок (рис. 4, фрагмент 1), інший, ніж у випадку зміни температури обробки від 22 до 80°C .

При дослідженні впливу температури обробки зразка на його структуру важливо розуміти в якому стані перебуває зразок під час термообробки (рис. 3б).

Зразки з вмістом води 3 мас. ч., термообробка яких відбувалась за температури 22 та 80°C , перебували

після затверднення в склоподібному стані. Термообробка зразків за температури 80 °С викликала зміни структури полімеру в склоподібному стані завдяки підвищенню рухливості міжвузлових ланок. Температура термообробки 180 °С значно вища температур склування досліджуваних полімерів, і вони знаходились в високоеластичному стані. В цьому випадку підвищення рухливості може впливати на зміну конформації міжвузлових молекулярних ланок у напрямку найбільш вигідного енергетичного стану, що викликає зміну періоду.

При термообробці зразків за температури 180 °С відбувається зменшення M_c полімерних зразків, отриманих при використанні ФВК, і деяке їх збільшення при використанні ФМК. Отже, вплив температурного поля на структуру полімерів має складний характер. З одного боку, підвищення температури сприяє дополімеризації епоксидних полімерів, з іншого – відбувається деструкція полімерної матриці. Деструкція матриці спостерігається для обох полімерів, на що вказує зміна кольору зразків від оптично прозорих світло-зеленого, у випадку ЕД/ФМК/вода, і світло-жовтого, у випадку ЕД/ФВК/вода (за температур обробки 22 і 80 °С) до оптично непрозорого темно-коричневого для обох полімерів, після їх прогрівання за температури 180 °С. Отже, співвідношення швидкостей дополімеризації та деструкції за температури обробки 180 °С досліджуваних полімерів спричиняє підвищення M_c ЕД/ФМК/вода (тобто, швидкість деструкції дещо більша швидкості дополімеризації) і зменшення M_c ЕД/ФВК/вода (тобто, швидкість дополімеризації дещо більша швидкості деструкції). Це також узгоджується з характером зміни T_c епоксидних полімерів внаслідок підвищення температур обробки: початкове зростання T_c викликане процесами дополімеризації епоксидної матриці за температури 80 °С, а наступне її зменшення відбувається для полімерів, отверднених як ФМК, так і ФВК, за рахунок пластифікуючого ефекту продуктів деструкції. Зменшення на порядок тангенсів кутів нахилу термомеханічних кривих в області температур T_c-T_g відображає вплив термообробки на перебудову просторової структури полімеру і, відповідно, на гнучкість ланцюгів, яка більша в системі з ФМК.

Література

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции.- М.: Химия, 1982.- 232с.
2. Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи.-М.: Химия, 1979.- 192с.
3. Edward M.Petrie Epoxy Adhesive Formulations.- McGRAW-HILL, 2006.- 536 p.
4. Петрова А.П. Термостойкие клеи – М.: Химия,

Вплив типу гетерополікислоти на структуру епоксидних полімерів.

За однакових величин періодів ближнього впорядкування пар фенольних кілець як вздовж основних ланок, так і паралельно зшиваючим при використанні обох гетерополікислот, вторинний максимум для системи, отвердненої ФМК виражений сильніше, ніж для системи, отвердненої ФВК. Оскільки ФМК – слабка кислота, ніж ФВК [6], реакція полімеризації у системі ЕД/ФМК/вода відбувається повільніше, ніж у системі ЕД/ФВК/вода, що сприяє утворенню однорідніших систем при використанні ФМК як отверджувача. Також, за однакового масового вмісту гетерополікислот число молекул ФМК у реакційній суміші більше, ніж молекул ФВК (за рахунок меншої молекулярної маси ФМК порівняно з ФВК), що сприяє утворенню більшої кількості центрів полімеризації і, відповідно, утворенню рівномірної по об'єму структури епоксидного полімеру у випадку ФМК.

Висновки.

Структура епоксидних полімерів, отриманих при твердненні олігомеру ЕД-20 водними розчинами гетерополікислот, залежить від типу використаної ГПК, кількості розчинника у вихідній суміші та їх термообробки:

- зі збільшенням вмісту води в реакційній суміші зростає рівень впорядкованості полімерної матриці. Значення періодів ближнього порядку між парами фенольних кілець збільшується як в напрямку вздовж основних молекулярних ланок, так і паралельно зшиваючим внаслідок конформаційних відмінностей між густозшитою (1 мас. ч. води) і рідкозшитою (9 мас. ч. води) полімерною матрицею;
- витримання зразків за температури 80 °С призводить до утворення більш зшитої полімерної матриці і, відповідно, до зменшення періоду між парами фенольних кілець за рахунок зміни конформації ланок, що зшиваються, ніж за температури 22 °С;
- термообробка зразків за температури 180 °С небажана, оскільки за цієї температури відбуваються процеси як дополімеризації полімерів, так і їх деструкція.
- при використанні ФМК як отверджувача епоксидного олігомеру утворюється більш рівномірна структура епоксидного полімеру, ніж при використанні ФВК.

1977.- 100 с.

5. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» - М.: МГУ, 2010, 69 с.

6. Кожевников И.В. // Успехи химии . – LVI, Вып. 9. – С. 1417-1443.

7. Li Z., Zhang Q., Liu H., He P., Xu X., Li J. // J. of Power Sources. – 2006. – V. 158. – P. 103-109.
 8. Wieclaw-Solny L., Jarzelski A.B., Mrowiec-Bialon J., Turek W., Ujma Z., Kudla A., Gibas M., Zak J. // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 285. – P. 79-85.
 9. Noritaka Mizuno. Modern heterogeneous oxidation catalysis: design, reactions and characterization. - Weinheim, Germany: Wiley Verlag, 2009. - 341p.
 10. John B. Moffat Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates. - New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001. - 308 p.
 11. Шандрюк М.І., Матковська О.К., Мамуня Є.П., Зінченко О.В., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. – 2010. – 32, № 4. – С. 349-354.
 12. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрюк М.І., Зінченко О.В., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. – 2012. – 34, № 1. – С. 16-21.
 13. Kozhevnikov Ivan. Catalysis by polyoxometalates. Vol. 2. - New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. - 305 p.
 14. Thor Pope Michael, Muller Achim. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity. - Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994. - 411p.
 15. Ван Везер Фосфор и его соединения. - М.: Изд-во иностр. л-ры, 1962. - 687 с.
 16. Treloar L.R. The physics of rubber elasticity. Third Edition. – Oxford: Clarendon Press, 2005.
 17. Загордонский В.П. // Журн. прикл. химии. – 1995. – 68, Вып. 9. – С. 1532–1537.
 18. Аркадський А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. - 248 с.
 19. Демченко В.Л., Штемпель В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 4. – С. 302-310.
 20. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Гончаренко Л.А. // Полімер. журн. – 2006. – 28, № 2. – С. 133-140.
- Надійшла до редакції 17 травня 2012 р.*

Структура и термические свойства полимеров, полученных на основе эпоксидиановой смолы и гетерополикислот

О.К. Матковская¹, Е.П. Мамуня¹, В.И. Штомпель¹, М.І. Шандрюк¹, О.В. Зинченко¹, Е.В. Лебедев¹, G. Voiteux²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres,
UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

Синтезированы эпоксидные полимеры на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и водных растворов фосфорвольфрамовой и фосформolibденовой гетерополикислот. Показано существенное влияние типа гетерополикислоты, содержания растворителя в исходной смеси и температурного режима (22, 80 и 180 °С) на структуру эпоксидных полимеров; рассмотрены причины такого влияния.

Ключевые слова: эпоксидный полимер, гетерополикислота, рентгеновский анализ, термомеханический анализ, плотность сшивки.

Structure and thermal properties of the polymers based on bifunctional epoxy resin and heteropolyacids

О.К. Matkovska¹, Ye.P. Mamunya¹, V.I. Shtompel¹, M.I. Shandruk¹, O.V. Zinchenko¹, E.V. Lebedev¹, G. Voiteux²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres,
UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

The epoxy polymers based on the epoxy resin ED-20 and water solutions of the phosphotungstic and phosphomolibdic heteropolyacids have been synthesized. It is shown that the type of the heteropolyacid, water content at the reactive mixture and the thermal rate (22, 80 and 180 °C) are affected on structure of such polymers; it is considered the reasons of this influence.

Key words: epoxy polymer, heteropolyacid, X-ray analysis, termomechanical analysis, crosslinking density.