

УДК 678. 686. 01:661.862:546.185

М.І. Шандрюк, О.В. Зінченко, Є.П. Мамуня, В.В. Давиденко, Е.П. Гладкий, Є.В. Лебедев

РЕОКІНЕТИКА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ З АІ-, Р-ВМІСНИМИ БЛОКАМИ

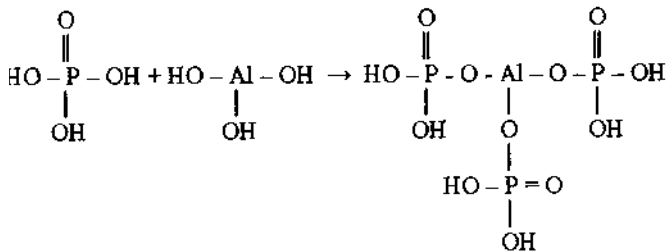
Взаємодією епоксидної смоли ЕД-20 з водним розчином кислого фосфату алюмінію (АФ) одержані епоксиалюмофосфатні композиції (ЕАФК), що містять АІ-, Р-вмісні неорганічні блоки. Показано, що час гелеутворення ЕАФК сітчастої будови визначається вмістом АФ та залежить від швидкості зсуву, реокінетичні константи швидкості реакцій збільшуються із підвищенням вмісту АФ в композиції. Встановлено, що максимума на кривих залежності електропровідності від часу тверднення ЕАФК з різним вмістом АФ з деяким випередженням співпадають з точками гелеутворення цих композицій.

Здатність епоксидних смол взаємодіяти з твердниками різної хімічної будови створює великі можливості для зміни структури та властивостей епоксидних полімерів. У наш час є велика кількість робіт по використанню як твердника епоксидних смол олігомерів органічної і неорганічної природи [1—3]. Відоме використання як твердника епоксидної смоли алюмофосфатного олігомеру [4], алюмофосфатних наповнювачів [5]. У нашому випадку твердником епоксидної смоли був екологічно чистий водний розчин кислого фосфату алюмінію [6]. В такій системі практично не досліджений процес формування епоксиалюмофосфатного полімеру.

Метою даної роботи було дослідження реокінетики процесу тверднення епоксидних композицій водним розчином кислого фосфату алюмінію та вивчення зміни параметрів електропровідності в ході реакції тверднення.

Об'єктом дослідження була епоксидна смола ЕД-20 (ДСТ України 2093), водний розчин кислого фосфату алюмінію (АФ) з модулем $P_2O_5 : Al_2O_3 = 3.8$, який синтезували згідно з роботою [6].

Утворення АФ можна представити схемою:

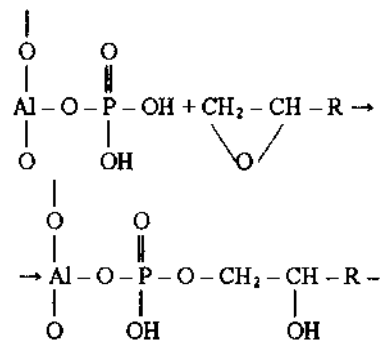


Реологічними дослідженнями встановлено, що АФ належить до олігомерних ньютонівських рі-

дин. Аналіз ІЧ-спектрів дозволив зробити висновок, що реакційноздатними групами по відношенню до епоксидних смол можуть бути Р-ОН-групи.

Епоксиалюмофосфатні композиції (ЕАФК) одержували при змішуванні епоксидної смоли з АФ при різних співвідношеннях реагентів ЕД : АФ=93:7, 90:10, 85:15, 80:20, 70:30 % мас. Процес тверднення епоксидної композиції проводили в масі при температурі 20 °С. В'язкість η в процесі тверднення вимірювали на ротаційному віскозиметрі Rheotest 2 з використанням пристрою плита—конус при швидкості зсуву 90, 150 с^{-1} .

Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що при формуванні орґано-неорґанічної системи на основі епоксидної смоли та АФ протікає реакція епоксидних груп з гідроксильними групами кислого фосфату алюмінію відповідно до схеми:



Дослідження наростання в'язкості епоксидних композицій з різним вмістом кислого фосфату алюмінію від часу протікання реакцій при швидкості зсуву 150 с^{-1} показало, що в'язкість епоксиалюмофосфатних композицій при різних концентраціях твердника монотонно зростає, до-

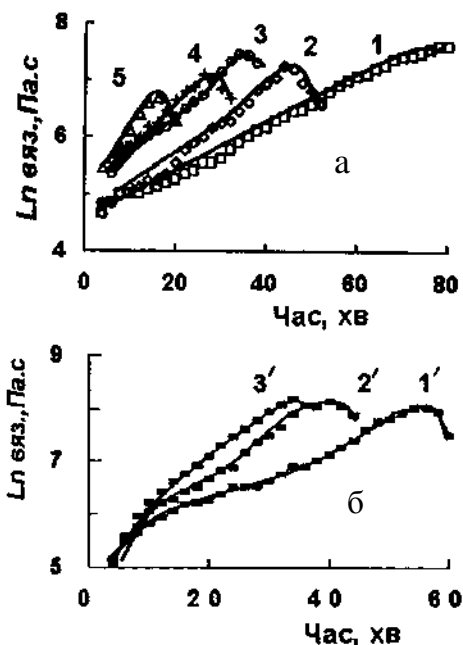


Рис. 1. Наростання в'язкості ЕАФК у процесі тверднення за швидкості зсуву 150 (а) і 90 с⁻¹ (б) при співвідношенні ЕД : АФ: 1 — 93:7; 2 — 90:10; 3 — 85:15; 4 — 80:20; 5 — 70:30 (а); 1' — 90:10; 2' — 85:15; 3' — 80:20 (б).

сягає максимального значення і падає (рис. 1, а). Точку максимального збільшення в'язкості епоксисиліюмофосфатних композицій та подальшого її зменшення внаслідок відриву полімерів від робочої поверхні приладу можна розглядати як гелеточку t^* , якій відповідає виділення гелі-фракції як самостійної фази [7, 8]. Підтвердженням хімічної взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами кислого фосфату алюмінію є зникнення смуги 1010 см⁻¹ коливань групи Р-ОН і поява інтенсивної смуги 1030 см⁻¹, характерної для коливань Р-О-С групи [9] та зникнення смуги 930 см⁻¹ коливань епоксидного кільця в продукті реакції [2].

Аналогічна залежність в'язкості від часу протікання реакції спостерігається при швидкості зсуву 90 с⁻¹ (рис. 1, б). Збільшення нахилу кривих зі зростанням вмісту АФ у композиції від 10 до 30 % мас. свідчить про утворення полімеру більшої молекулярної маси або з більш розгалуженими ланцюгами.

Зміну в'язкості в процесі тверднення системи ЕД-20—АФ можна описати рівнянням, приведеним у роботі [8]:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt),$$

де η , η_0 — значення в'язкості в процесі тверднен-

ня та в початковий момент часу; k — константа швидкості реакції, яку можна розрахувати як кут нахилу прямих залежності $\ln \eta$ від часу.

З даних, наведених нижче, видно, що збільшення вмісту АФ веде до зростання швидкості реакції утворення епоксисиліюмофосфатного полімеру:

Мас. доля АФ, %	7	10	15	20	30
$k \cdot 10^2$, хв ⁻¹	4	6.5	9	10	16

Час гелеутворення t^* епоксидних композицій, затверднених різною кількістю АФ, зменшується із збільшенням його вмісту в епоксисиліюмофосфатній композиції (таблиця). Зменшення часу гелеутворення свідчить про збільшення швидкості утворення сітчастого полімеру з підвищенням частки багатofункціонального твердника. Як видно із рис. 1, швидкість зсуву не впливає на характер наростання в'язкості, але впливає на час досягнення гелеутворення. Час гелеутворення зменшується при різних концентраціях АФ із збільшенням швидкості зсуву.

Таким чином, вивчення реологічних характеристик епоксидних композицій на основі ЕД-20 та АФ показало, що час гелеутворення гібридних алюмофосфатних епоксидних полімерів сітчастої будови визначається вмістом алюмофосфату та залежить від швидкості зсуву. Реокінетичні константи збільшуються із підвищенням вмісту АФ у композиції.

Дослідження електропровідності ЕАФК свідчить про зміну провідності в процесі тверднення (рис. 2). Електропровідність ЕАФК після змішування епоксидної смоли з кислим фосфатом алюмінію визначається вмістом протонвмісного АФ. Початкова електропровідність композицій з невеликою масовою долею АФ 7, 10, 15 % невисока, через 31—23 хв підвищується, проходить через максимум і знову зменшується після 45—60 хв (рис.

Залежність точки гелеутворення t^* епоксидних композицій від вмісту отверджувача

Номер композиції	Мас. доля АФ, %	t^* , хв при швидкості зсуву, с ⁻¹	
		90	150
1	7	—	78
2	10	57	46
3	15	40	34
4	20	33	26
5	30	—	18

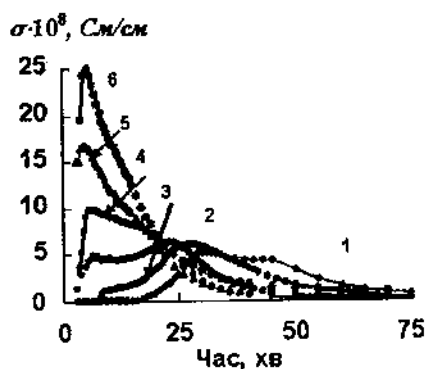


Рис. 2. Зміна електропровідності в процесі тверднення ЕАФК з різним вмістом АФ, мас.ч.: 1 — 7; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 25; 6 — 30.

2). При масовій долі АФ 20, 30 % після змішування електропровідність висока, потім, навпаки, різко зменшується, через 5—15 хв проходить через невеликий максимум і знову падає. Високу початкову електропровідність композицій з масовою долею АФ 15, 20, 30 % можна пояснити високою концентрацією протонів у водному розчині кислотофосфату алюмінію. Різде падіння провідності в процесі тверднення є наслідком здатності протонів спочатку утворювати з епоксидними циклами активні комплекси, які сприяють розкриттю епоксидних циклів і протіканню тверднення епоксидної системи. На користь цього свідчить збільшення швидкості наростання в'язкості із підвищенням вмісту АФ в епоксидній композиції в процесі тверднення (рис. 2). Максимуми на кривих залежності електропровідності від часу тверднення ЕАФК з різним вмістом АФ з деякими випередженнями співпадають з точками гелеутворення цих композицій (таблиця). Таке випередження максимумів електропровідності, очевидно, пов'язане з утворенням фізичної просторової сітки. В роботі [10] обчислені моменти гелеутворення екстраполяцією йонної провідності за "ступеневим" та експоненціальним ("сингулярним") законами для епоксидної модельної системи, які також корелюють з даними, одержаними методом віскозиметрії, але відповідають більш низьким конверсіям, визначеним за результатами золь-гель аналізу. Встановлений методом діелектрометрії перехід рідини в гель у процесі тверднення дигліцидилового ефіру бісфенолу А сумішами 4,4'-діамінодициклогексиламіну та циклогексиламіну автори [11] пояснюють утворенням фізичної сітки водневих зв'язків.

Відомо, що вузлами фізичної сітки можуть

бути, крім топологічних значень [10], як фізичні зв'язки різної енергії (наприклад водневі), так і інші типи структурних утворень — комплекментарні, послідовності ланцюгів, асоціати, комплекси мікрофази, що включають кристаліти [12]. Відмінність сітки фізичних зв'язків від хімічних полягає в тому, що всі вузли першої лабільні і час їх життя залежить від температури [13]. Тому можна вважати, що геле-точки епоксиднофосфатних систем, визначені методом віскозиметрії, відповідають утворенню хімічно зв'язаної полімерної сітки.

РЕЗЮМЕ. Взаємодією епоксидної смоли ЕД-20 з водним розв'язком кислотофосфату алюмінію (АФ) отримані епоксиднофосфатні композиції (ЕАФК) з Al-, P-содержащими неорганическими блоками. Показано, что время гелеобразования ЭАФК сетчатой структуры определяется содержанием АФ в композиции. Установлено, что максимумы на кривых зависимости электропроводности от времени отверждения ЭАФК с различным содержанием АФ с некоторым опережением совпадают с точками гелеобразования этих композиций.

SUMMARY. The epoxyalumophosphate compositions having Al- and P-containing inorganic units (EAPC) were obtained interacting epoxy resin ED-20 with water solution of aluminum phosphate (AP). It was shown that the cross-linked EAPC gel formation time was determined by AP content and was depend on shear rate. The reaction rate rheoconstant increases with AP content in composition increasing. It was determined that the time of hardening conductivity maximum was correlated with EAPC gel formation time obtained from rheological measurement.

1. Лебедев С.В., Иценко С.С., Будзінська В.Л. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 3. -С. 80—86.
2. Лебедев С.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В. та ін. // Композиційні матеріали. -2002. -24, № 1. -С. 33—35.
3. Белоус Н.Х., Дубкова В.И. // Сб. докл. междунар. научн.-техн. конф. "Полимерные композиции 2000". -Гомель: ИММС НАНБ. -2000. -С. 187—190.
4. Пат. 55892A(UA), С 09J 163/10. -Опубл. 15.04.2003; Бюл. № 4.
5. Федорченко Є.І., Иценко С.С. // Сб. тр. 2-й Междунар. научн.-техн. конф. "Композиционные материалы". -Киев: НТУУ. -2001. -С. 128.
6. Сычев М.М. Неорганические клеи. -Л.: Химия, 1986.
7. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989. -31, № 12. -С. 2538—2543.
8. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. // Там же. Сер. А. -1998. -40, № 7. -С. 1104—1109.

9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Новиков Г.Ф., Чукилин А.В., Богданова Л.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А., Б. -2000. -42. -№ 7. -С. 1228—1237.
11. Иржак Т.Ф., Варюхин С.Е., Ольхов Ю.А. и др. //

- Там же. Сер. А. -1997. -39, № 4. -С. 671—676.
12. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. -1982. -47, № 1. -Р. 67.
 13. Keller A. // Int. Symp. On Macromolecules "Macroakron 94". -Akron, USA, 1994. -Р. 2.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 05.03.2005

УДК 678.01:539.2-13:744.72:745.842-405

О.В. Демченко, Т.Б. Желтоножська, С.О. Філіпченко, В.Г. Сиром'ятніков

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З РІЗНОЮ ДОВЖИНОЮ ЩЕПЛЕНЬ У БЛОЧНОМУ СТАНІ

Представлені результати дослідження структурних переходів та термічної поведінки при термоокиснювальній деструкції прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту з різною довжиною щеплень. Встановлено, що сумісність полімерних компонентів реалізується в певній області довжини щеплень, яка не перевищує деяке критичне значення при заданій їх густині. Показано, що природу топохімічних перетворень у даних сполуках під дією теплового поля визначають їх структурні особливості, пов'язані з перерозподілом водневих зв'язків у структурі кополімерів в залежності від довжини прищепленого ланцюга.

Молекулярна маса (довжина) щеплених ланцюгів — важлива характеристика, при варіюванні якої можна впливати на структуру та властивості прищеплених кополімерів. Але її роль ще недостатньо розкрита. Складність виявлення впливу молекулярної маси щеплень "у чистому вигляді" обумовлена необхідністю одержання зразків з однією і тією ж густиною щеплень та їх вузьким молекулярно-масовим розподілом. Раніше [1, 2] нами було встановлено вплив густини щеплень на структуру прищеплених кополімерів, одержаних методом радикальної щепленої полімеризації і утворених хімічно комплементарними полівініловим спиртом (ПВС) та поліакриламідом (ПАА). Показано [1], що мікрофазове розділення у кополімерах ПВС-*g*-ПАА_{*N*} з високою густиною щеплень обумовлене існуванням разом з областями сумісності полімерних компонентів доменів, утворених сегментами щеплених ланцюгів, які не взаємодіють з основним ланцюгом із-за стеричних перешкод. Встановлено [2], що міжланцюгові зшивки за типом основа—щеплення та щеплення—щеплення, які виникають у макромолекулах кополімерів при нагріванні ще до початку деструкції, по-різному, в залежності від густини щеплень, впливають на подальший процес їх деструкції. Метою даної роботи є дослідження впливу молекулярної маси прищеплених ланцюгів полі-

акриламід при їх постійній густині на структуру прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} методами термічного аналізу.

Синтез та визначення молекулярних характеристик прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} детально розглянуті в роботах [2, 3], тому в представленій роботі не описані. Довжину молекулярної маси прищепленого ланцюга під час синтезу змінювали, варіюючи співвідношенням концентрації мономеру, ініціатора Се (IV) та ПВС. Досліджували ряд зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} з густиною $N=9$ та молекулярною масою щеплень $3.72 \cdot 10^5$, $4.3 \cdot 10^5$ та $5.1 \cdot 10^5$ для зразків 1—3 відповідно. Для порівняння досліджували зразок ПАА1 Оріана (Україна) з $M_V=2.72 \cdot 10^6$ та ступенем гідролізу акриламідних ланок ~11 % і ПАА2, синтезований за тією ж методикою, що й прищеплені кополімери [2] з $M_V=4.4 \cdot 10^6$ та ступенем гідролізу акриламідних ланок ~1 %, а також зразок ПВС (Японія) з $M_V=4 \cdot 10^4$ та вмістом залишкових ацетатних груп ~33 %.

Структурні переходи в зразках ПВС-*g*-ПАА_{*N*}, а також в індивідуальних ПВС та ПАА1 визначали методом диференційної скануючої калориметрії за допомогою мікрокалориметра DSC-210 і термоаналізатора 1090 фірми Du Pont [1]. Швидкість нагрівання зразків складала 16 град/хв, досліджуваний інтервал температур дорівнював

© О.В. Демченко, Т.Б. Желтоножська, С.О. Філіпченко, В.Г. Сиром'ятніков, 2006