

УДК 678.01:686.85.046.017

М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, Л.І. Костюк, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Є.В. Лебедев

**ВПЛИВ ГІДРОКСИЛВМІСНОГО ФОСФАТУ АЛЮМІНІЮ
ТА ДИСПЕРСНОГО КВАРЦУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ,
ЗАТВЕРДНЕНИХ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ**

Взаємодією епоксидної смоли з водним розчином гідроксилвмісного фосфату алюмінію (АФ) одержані нові органо-неорганічні композиції, в яких неорганічні алюмофосфатні сегменти входять у структуру органічної полімерної матриці. Адгезійна міцність епоксіалюмофосфатних композицій вдвічі більша за адгезійну міцність епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном, її можна регулювати вмістом кислого фосфату алюмінію та наповнювача дисперсного кварцу. Результати термогравіметричного аналізу свідчать про те, що модифікація епоксидної композиції АФ та дисперсним кварцем підвищує температуру першої стадії розкладу та підвищує її водопоглинання.

Здатність епоксидних груп взаємодіяти з різними хімічними сполуками створює широкі можливості для модифікації структури і властивостей епоксидних композицій. Для модифікації епоксидних композицій використовують органічні та неорганічні олігомери різної будови, а також мінеральні наповнювачі [1—3]. Завдяки здатності епоксидних груп легко взаємодіяти з неорганічними кислотами [4], в ролі модифікатора епоксидної композиції був вперше використаний водний розчин гідроксилвмісного фосфату алюмінію (АФ), в молекулах якого є рухливі атоми водню, спроможні вступати у взаємодію з епоксидними групами. Розглядаючи АФ як неорганічний модифікатор гідрофільної природи для епоксидних смол, ми дослідили властивості модифікованої системи, затвердненої в присутності хімічно нейтрального неорганічного наповнювача — дисперсного кварцу. В даній роботі вивчено вплив АФ та дисперсного кварцу на адгезійні, термічні властивості та водопоглинання епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном.

Об'єктом дослідження були епоксидні композиції, затверднені поліетиленполіаміном і модифіковані гідроксилвмісним фосфатом алюмінію та дисперсним кварцем.

Для створення епоксіалюмофосфатних композицій (ЕАФК) використовували епоксидну смолу ЕД-20 (ДСТУ України 2093), отверджувачі — поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594), водний розчин гідроксилвмісного фосфату

алюмінію з модулем $P_2O_5:Al_2O_3=3.8$, який синтезували згідно з роботою [5]. ЕАФК одержували при змішуванні епоксидної смоли з АФ та ПЕПА при різних співвідношеннях. Наповнювачем був дисперсний кварц з частинками діаметром 9—16 мкм. Дисперсний кварц вводили в епоксидну композицію в кількості 3—20 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли з отверджувачем. Процес отвердіння епоксидної композиції проводили в масі, а також між металевими (сталь—сталь) поверхнями при температурі 20 °С. Адгезійну міцність при нормальному відриві клейового з'єднання металевих поверхонь вимірювали у відповідності з ГОСТ 14760. Динамічний ТГА аналіз виконувався на дериватографі Q-1500 системи F.Paulik–L.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість зростання температури складала 10 °С за хв. Вага зразків дорівнювала 50 мг.

Як видно з табл. 1, внесення АФ в епоксидну композицію, для затвердіння якої використовували ПЕПА, у всіх випадках збільшує адгезійну міцність при рівномірному відриві клейового з'єднання металевих поверхонь. Залежність адгезійної міцності епоксидного клейового з'єднання від вмісту АФ має екстремальний характер. Збільшення адгезійної міцності спостерігається від 100 до 200 %.

Висока адгезійна міцність композицій, затверднених різною кількістю АФ (табл. 2), вка-

Т а б л и ц я 1

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві (σ) від вмісту АФ епоксидної композиції, отвердненої ПЕПА

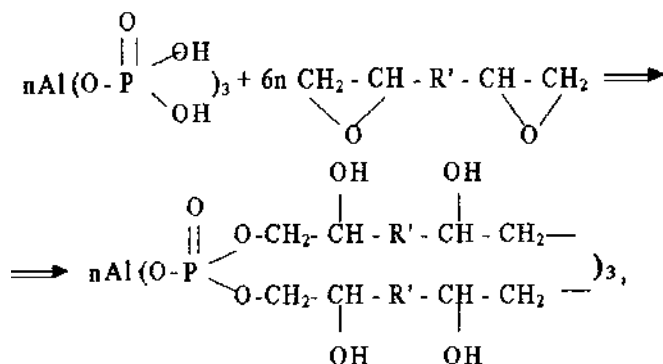
ЕД-20	ПЕПА	АФ	$\sigma_{\text{адг}}$, МПа
мас.ч.			
90	10	—	16
89	10	1	29
88	10	2	33
87	10	3	35
85	10	5	39
83	10	7	37
80	10	10	10

Т а б л и ц я 2

Залежність адгезійної міцності ЕАФК від вмісту отверджувача АФ

ЕД	АФ	$\sigma_{\text{адг}}$, МПа
мас.ч.		
93	7	26
90	10	31
85	15	25
80	20	15
60	40	14

зує на те, що АФ в епоксидній системі виступає як активний наповнювач. Наявність гідроксильних груп в молекулі АФ дозволяє запропонувати таку схему взаємодії АФ з епоксидною смолою:



де R' — залишок епоксидної смоли.

Одержана епоксидна композиція, модифікована АФ, представляє собою гібридну органо-неорганічну систему, в якій присутні органічні епоксидні та неорганічні алюмофосфатні фрагменти.

Підтвердженням хімічної взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами кислого фосфату алюмінію є зникнення смуги 1010 cm^{-1} коливань групи $\text{P}-\text{OH}$ і поява інтенсивної смуги 1030 cm^{-1} , характерної для коливань $\text{PO}-\text{C}$ груп [6] та зникнення смуги 930 cm^{-1} коливань епоксидного кільця в продукті реакції.

Оскільки АФ можна віднести до неорганічних модифікаторів, то інтерес викликає поведінка такої системи в присутності мінерального наповнювача — дисперсного кварцу. З метою вивчення впливу дисперсного кварцу на властивості епоксидних композицій були виготовлені зразки клейових композицій на основі ЕД-20, затвердненої ПЕПА, ЕД-20 — затвердненої АФ, на потрійній основі ЕД-20 : ПЕПА : АФ, наповнені 1, 3, 5, 10, 20 або 30 мас.ч. дисперсного кварцу. Результати вимірювань наведені в табл. 3 та 4 і на рис. 1.

Згідно з даними табл. 3, дисперсний кварц мало впливає на адгезійну міцність епоксидної клейової композиції, затвердненої ПЕПА. Лише при вмісті кварцу 10 мас.ч. спостерігається деяке підвищення адгезійної міцності (рис. 1, крива 1).

Т а б л и ц я 3

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві епоксидної композиції від типу отверджувача і вмісту дисперсного кварцу

ЕД-20	ПЕПА	АФ	Кварц	σ, МПа
мас.ч.				
90	10	—	1	18
90	10	—	3	17
90	10	—	5	18
90	10	—	10	25
90	10	—	20	21
90	—	10	—	34
90	—	10	3	27
90	—	10	5	30
90	—	10	10	40
90	—	10	20	35
90	—	10	30	22

Т а б л и ц я 4

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві від складу епоксидної композиції

ЕД-20	ПЕПА	АФ	Кварц	$\sigma_{\text{адг}}$, МПа
мас.ч.				
80	10	10	3	32
80	10	10	5	33
80	10	10	10	45
80	10	10	20	28
85	10	5	3	23
85	10	5	5	25
85	10	5	10	35
85	10	5	20	32

По-іншому веде себе наповнювач в епоксидній композиції, для затверднення якої брали 10 мас.ч. АФ (табл. 3). В цьому випадку дисперсний кварц суттєво підвищує адгезійну міцність епоксіалюмофосфатних композицій. Залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного кварцу має екстремальний характер (рис. 1, крива 2) з максимумом, що відповідає наповненню 10 мас.ч.

Адгезійна міцність епоксидних композицій, наповнених дисперсним кварцем, збільшується при внесенні в композицію двох отверджувачів — 10 мас.ч. ПЕПА і 5 мас.ч. АФ (табл. 4). Залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного кварцу має також екстремальний характер (рис. 1, крива 3).

Значення адгезійної міцності наповнених композицій, модифікованих 5 мас.ч. АФ в цілому

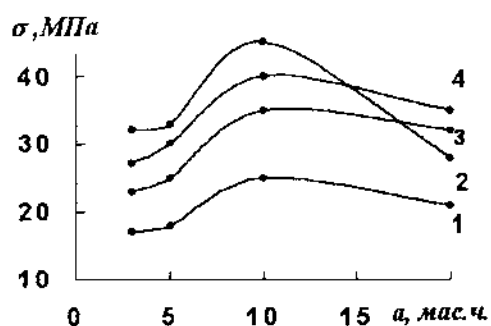


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності (σ) від вмісту дисперсного кварцу (a) епоксидних композицій: 1 — ЕД : ПЕПА = 90:10; 2 — ЕД : АФ = 90:10; 3 — ЕД : АФ : ПЕПА = 85:5:10; 4 — ЕД : АФ : ПЕПА = 70:10:10.

вищі порівняно з аналогічними композиціями, затвердненими ПЕПА (рис. 1). Екстремальна залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного кварцу спостерігається і в композиціях, модифікованих 10 мас.ч. АФ (рис. 1, крива 4). Максимальне значення адгезійної міцності має епоксидна композиція, модифікована 10 мас.ч. АФ з вмістом кварцу — 10 мас.ч. (рис. 1).

Таким чином, дисперсний кварц є більш активним в епоксидній системі з гідрофільним отверджувачем АФ або в системі, в якій АФ є реакційноздатним модифікатором.

Термоокиснювальну деструкцію ЕАФК, що містить від 70 до 90 мас.ч. ЕД, 0, 5, 10 мас.ч. АФ, 0; 10 мас.ч. ПЕПА та 0; 10 мас.ч. дисперсного кварцу в різних комбінаціях досліджували методом термогравіметрії (ТГА). Епоксидні композиції попередньо отверджували при температурі 100 °С протягом години.

Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати ваги (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ).

З даних табл. 5 видно, що температурний інтервал та інтенсивність розкладу досліджуваних епоксидних композицій на першій стадії розкладу суттєво залежить від типу отверджувача. Так, перша стадія розкладу епоксидної композиції, затвердненої АФ, відбувається у вузькому температурному інтервалі і зсунута на 40 °С в бік вищих температур у порівнянні з композицією, затвердненою ПЕПА (табл. 5). Однак втрата ваги на першій стадії розкладу композиції, затвердненої АФ, вдвічі більша порівняно з втратою ваги епоксидної композиції, затвердненої ПЕПА (табл. 5).

Епоксіамінні композиції, модифіковані АФ, також мають вищу температуру максимальної швидкості розкладу на першій стадії порівняно з немодифікованою епоксіамінною композицією. Втрата ваги на першій стадії розкладу епоксидних композицій, модифікованих АФ, близька до втрати ваги композиції, затвердненої АФ. Як видно з даних табл. 5 та рис. 2, епоксидні композиції, модифіковані АФ, є більш теплостійкими в області температур до 370 °С. В той же час спостерігається більша стабільність аміновмісних епоксидних композицій в області температур 350—400 °С. Сумарна втрата ваги при температурах вищих 400 °С

Т а б л и ц я 5

Термічні характеристики епоксидних композицій

ЕД : АФ : ПЕПА : кварц	$T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}$ I стадії	Втрата ваги на стадії, %	$T_{\text{макс}}$ швидкості розкладу стадії	Втрата ваги при		Коксовий залишок
				300 °C	400 °C	
				%		
90 : 10 : 0 : 0	310–365	30.0	340	3.0	41.2	17.5
90 : 0 : 10 : 0	250–345	17.5	300	6.0	31.0	12.5
85 : 5 : 10 : 0	260–370	33.7	320	21.9	41.1	5.5
80 : 10 : 10 : 0	270–370	32.9	320	17.8	42.5	6.85
70 : 10 : 10 : 10	285–380	17.5	340	2.0	30.0	21.0
80 : 0 : 10 : 10	255–345	10.0	300	8.5	30.0	14.0
80 : 10 : 0 : 10	310–365	30.0	340	3.0	41.2	17.5

є близькою за величиною для всіх зразків.

Порівняємо термічні характеристики наповнених дисперсним кварцем епоксидних композицій. Наповнення дисперсним кварцем не впливає на температуру першої стадії розкладу епоксидної смоли, отвердненої поліаміном. Деяке зниження втрати ваги на цій стадії в присут-

ності дисперсного кварцу можна пов'язати із збільшенням частки неорганічної компоненти. Дисперсний кварц не погіршує також термічні характеристики композицій, модифікованих АФ. Одночасно втрата ваги на першій стадії розкладу композиції, наповненої дисперсним кварцем і затвердненої ПЕПА, менша майже вдвічі порівняно з композицією, затвердненою АФ і ПЕПА, і менша в три рази порівняно з втратою ваги на цій стадії композиції, затвердненої АФ.

Тобто втрата ваги на першій стадії зростає зі збільшенням вмісту частки неорганічної компоненти. З іншого боку, збільшення вмісту неорганічної компоненти підвищує температури початку розкладу та максимальної швидкості розкладу на цій стадії. Крім того, і величина коксового залишку не корелює з вмістом неорганічної компоненти (табл. 3, 4). Слід відмітити, що для зразків ЕАФК, що містять 40, 20 та 10 % АФ, коксовий залишок пропорційно зростає із збільшенням долі алюмофосфату [7]. Враховуючи одержані дані ТГА, а також дані ІЧ-спектроскопії [8] і особливості термоокиснювальної деструкції епоксидних композицій з вмістом АФ 40, 20 і 10 мас.ч. [7], можна передбачити, що в останньому випадку більш повно реалізується хімічна взаємодія органічної і неорганічної складових. При цьому термічні та адгезійні властивості суттєво визначаються гібридною органо-мінеральною матрицею, а дисперсний наповнювач виконує головним чином армуючу функцію, що покращує міцність композиції.

Представляє інтерес вивчення впливу неорганічної алюмофосфатної фази на поведінку

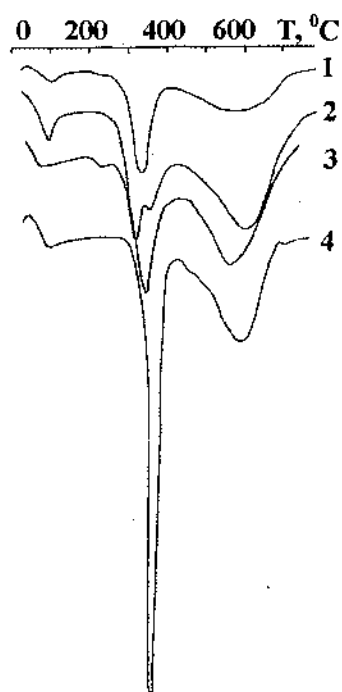


Рис. 2. Криві ДТГ для епоксидних композицій з різними затверджувачами: 1 — ЕД : АФ : ПЕПА = 80:10:10; 2 — ЕД : ПЕПА = 90:10; 3 — ЕД : ПЕПА : АФ : кварц = 70:10:10:10; 4 — ЕД : АФ = 90:10.

епоксіалюмофосфатних композицій у водному середовищі. Здатність до водопоглинання епоксіалюмофосфатних композицій досліджували методом набухання вільних плівок у воді, вимірюючи масу зразка в процесі експозиції при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ (ГОСТ 9.403). У табл. 6 приведені значення водопоглинання за добу, 30 діб та 100 діб, а на рис. 3 — зміна поглинання води на протязі 100 діб у епоксіалюмофосфатних композицій різного складу.

Т а б л и ц я 6

Залежність водопоглинання від складу епоксіалюмофосфатних композицій

ЕД	АФ	ПЕПА	Кварц	Водопоглинання, %		
мас.ч.				1 доба	30 діб	100 діб
90	0	10	0	0.26	3.0	4.7
89	1	10	0	0.15	4.4	—
87	3	10	0	0.8	4.7	—
83	7	10	0	0.7	4.8	4.5
80	10	10	0	3.3	9.0	8.3
80	10	10	3	0.96	3.5	—
80	10	10	5	0.89	7.1	—
80	10	10	10	0.46	2.3	5.8
80	10	10	20	0.77	5.8	—

Із приведених значень водопоглинання видно (табл. 6), що внесення АФ від 1 до 7 мас.ч. в епоксидну композицію збільшує її водопоглинання за 30 діб. Через 100 діб водопоглинання епоксидної композиції, яка містить 7 мас.ч. АФ, близьке до водопоглинання немодифікованої епоксидної композиції. Найбільшу кількість води поглинає протягом 30 діб композиція, для затверднення якої брали 10 мас.ч. АФ і 10 мас.ч. ПЕПА (рис. 3). Водопоглинання цієї композиції в інтервалі від 40 до 80 діб дещо знижується за рахунок вимивання неорганічної фази, після чого стає стабільним. Збільшення водопоглинання епоксидної композиції, модифікованої алюмофосфатом, можна пояснити присутністю в структурі епоксидної системи гідрофільних участків алюмофосфату. Внесення від 3 до 20 мас.ч. не здатного поглинати воду дисперсного кварцу в епоксидну композицію, затверднену 10 мас.ч. АФ і 10 мас.ч. ПЕПА, приводить до суттєвого зниження її водопоглинання (табл. 6).

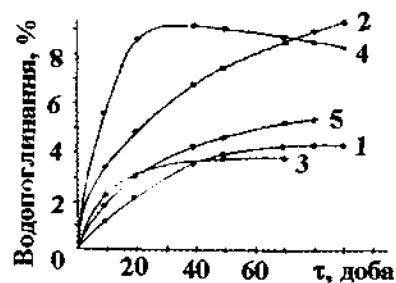


Рис. 3. Залежність водопоглинання від часу для епоксидних композицій складу: 1 — ЕД : ПЕПА = 90:10; 2 — ЕД : АФ = 90:10; 3 — ЕД : АФ : ПЕПА = 87:3:10; 4 — ЕД : АФ : ПЕПА = 80:10:10; 5 — ЕД : АФ : ПЕПА : кварц = 80:10:10:10.

Водопоглинання композицій, які містять 10 мас.ч. АФ, 10 мас.ч. ПЕПА і від 3 до 20 мас.ч. дисперсного кварцу, монотонно збільшується за 30 діб (табл.6).

Одержані результати свідчать про те, що вмістом АФ та дисперсного кварцу можна регулювати адгезійні властивості та водопоглинання. Пояснення суттєвого впливу співвідношення кількості введених органічного та неорганічного отверджувачів на термічні властивості ЕАФК вимагає більш детального вивчення взаємодій як в подвійних (ЕС + АФ; ПЕПА + АФ), так і в потрійній (ЕС + АФ + ПЕПА) системах. Цікавим є також дослідження можливості утворення однорідної гібридної органо-неорганічної сітки, а також умов формування гетерогенної системи, в якій частина АФ виділяється в окрему фазу.

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием эпоксидной смолы с водным раствором гидроксилсодержащего фосфата алюминия (АФ) получены новые органо-неорганические композиции, в которых неорганические алюмофосфатные сегменты входят в структуру органической полимерной матрицы. Адгезионная прочность эпоксидно-алюмофосфатных композиций вдвое больше адгезионной прочности эпоксидной композиции, отвержденной полиэтиленполиамином, ее можно регулировать содержанием АФ и наполнителя дисперсного кварца. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что модификация эпоксидной композиции АФ и дисперсным кварцем повышает температуру первой стадии разложения и ее водопоглощение.

SUMMARY. The new organic-inorganic compositions were obtained by means of epoxy resin interaction with water solution of the hydroxylmaintained aluminium phosphate. These compositions are maintained inorganic aluminium phosphate segments in the structure of organic polymer matrix. The adhesive strength of epoxy alumi-

um phosphates compositions is twice more than adhesive strength epoxy compositions hardened by polyethylenepolyamine. The results of thermogravimetric analysis showed that modification of epoxy composition by AP and dispersed quartz rises the temperature of the first stage of degradation, and carrying in the epoxy composition AP rises capacity to water absorption.

1. Амирова Л.М., Мангушева Т.А., Шагеева И.К. // Лакокрасочные материалы и их применение. -2001. № 9. -С. 8—10.
2. Пат. 2068435 Россия, МКИ⁶ (09Д 18306). -Опубл. 27.10.96.

3. Заявка 6422916 Япония, МКИ⁴ С 08 G 594. -Опубл. 25.01.89.
4. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л.: Химия, 1962.
5. Сычев М.М. Неорганические клеи. -Л.: Химия, 1986.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Лебедев Є.В., Шандрюк М.І., Нізельський Ю.М. та ін. // Композиційні полімерні матеріали. -2002. -24, № 1. -С. 36—39.
8. Лебедев Є.В., Шандрюк М.І., Зінченко О.В. і др. // Там же. -2002. -24, № 1. -С. 33—35.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 18.07.2003

УДК 541.678:547:244

Т.В. Боровская, Ю.Н. Анисимов

АКТИВИРОВАНИЕ АМИНАМИ ПРОЦЕССОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

Изучена кинетика формирования полимерных материалов при температурах 20—40 °С с использованием иницирующих систем пероксид бензоила—ацетилацетонат железа (III)—алифатические амины. Исследованы скорости сополимеризации олигоэфиракрилатов и физико-механические характеристики полученных сополимеров. При использовании предложенных сложных окислительно-восстановительных иницирующих систем установлено существенное снижение температуры отверждения и улучшение физико-механических характеристик полученных полимерных материалов.

Применение аминов различных типов ускоряет процессы разложения многих пероксидов при относительно низких температурах и позволяет их использовать в качестве иницирующих систем низкотемпературной радикальной (со)полимеризации ряда мономеров и олигомеров [1, 2]. Ранее были изучены процессы радикалообразования и иницирующая активность систем пероксиды—ацетилацетонаты переходных металлов в процессах низкотемпературной полимеризации виниловых мономеров, предложены оптимальные типы иницирующих систем [3]. Особенности иницирования низкотемпературной привитой сополимеризации олигомеров с использованием окислительно-восстановительных систем установлены в работе [4]; показана возможность прогнозирования кинетических параметров процессов и выбора оптимальных типов инициаторов. Установлено ускоряющее действие полиэтиленполиамин на процесс образования радикалов в системе пероксид бензоила (ПБ)—ацетилацетонат переходного металла как в среде инертного растворителя, так

и при совместном отверждении ненасыщенных олигоэфирных и эпоксидных смол [5].

Цель данной работы — исследование влияния алифатических аминов различных типов на кинетику процесса низкотемпературной сополимеризации олигомеров при использовании иницирующей системы ПБ—триацетилацетонат железа (III) (ТАЖ) и изучение физико-механических характеристик полученных полимерных материалов.

В качестве олигомеров использовались триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), 70 %-е растворы полигликольмалеинатфталата (ПГМФ) в стироле (ПН-1) и в ТГМ-3 (ПН-609 21М), характеристики которых приведены в работах [6, 7]. Стирол промывали 10 %-м раствором NaOH, сушили над хлоридом кальция и перегоняли непосредственно перед работой. ПБ перед использованием переосаждали этиловым спиртом из раствора в хлороформе. В качестве аминов были выбраны: бутиламин нормальный х.ч. (БА), дибутиламин ч.д.а. (ДБА), дибутиламин третичный (ТБА) ч.д.а. Растворы готовили, смешивая

© Т.В. Боровская, Ю.Н. Анисимов, 2005