

УДК 678.82:66.095.621:547-311

Е.В.Лебедев, М.И.Шандрук, А.Л.Толстов

**ПОЛИГЕТЕРОКИСЛОТЫ КАК НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

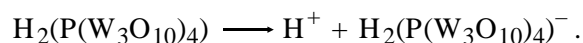
Исследована каталитическая активность новых катализаторов катионной полимеризации эпоксидных соединений – гетерополикислот, в частности фосфорно-вольфрамовой кислоты. Оценено влияние побочных реакций при проведении процесса полимеризации эпоксидных олигомеров.

С точки зрения современной полимерной химии преимущество получают реакционноспособные компоненты, оказывающие влияние на структуру и свойства получаемых полимерных систем (мультифункциональные составляющие).

В процессе исследования закономерностей полимеризации эпоксидных олигомеров в присутствии ряда соединений был установлен факт каталитического влияния гетерополикислот, в частности фосфорно-вольфрамовой кислоты (ФВК), на процесс полимеризации эпоксидов [1, 2]. Использование гетерополикислот позволяет как получать полимеры с заданной структурой, так и придавать конечным системам (полимерным композиционным материалам) необходимые свойства, в частности термическую стабильность, электрическую проводимость.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что полимеризация эпоксидных соединений в присутствии катализатора ФВК происходит по механизму каталитической катионной полимеризации [3] при достаточно низкой температуре.

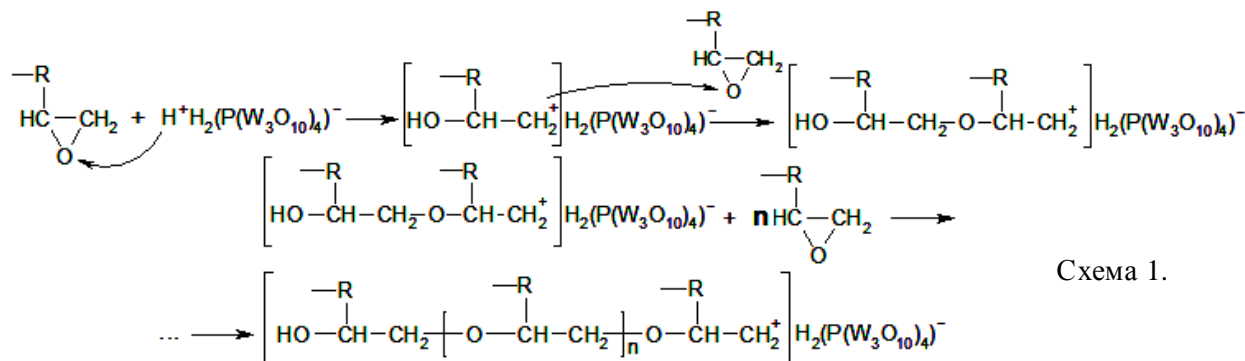
Начальной стадией данного процесса является диссоциация гетерополикислоты в присутствии H<sub>2</sub>O по уравнению:

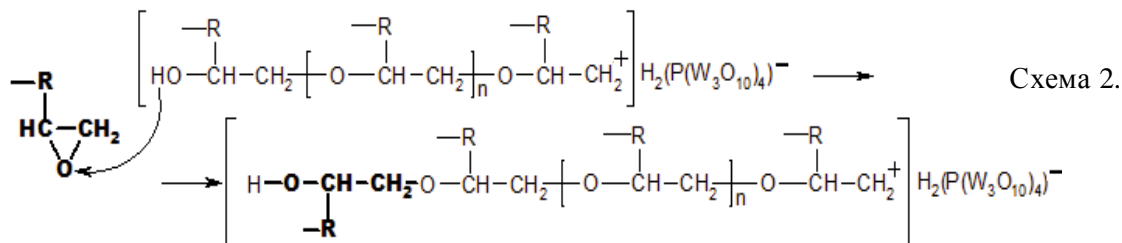


Далее, согласно предложенному механизму каталитической катионной полимеризации эпоксидных соединений, происходит процесс иницирования с участием H<sup>+</sup>, как сильной кислоты Льюиса, и дальнейший рост цепи в соответствии со схемой 1.

Участие эпоксидных групп олигомера в реакции полимеризации подтверждается данными ИК-спектральных исследований по исчезновению полосы поглощения оксирановых циклов при 915 см<sup>-1</sup> и перераспределению интенсивностей –C–O–C– простых эфирных фрагментов макроцепей образующихся полимеров в спектральной области 1300–1000 см<sup>-1</sup>.

Обрыв цепи происходит за счет присоединения к активному центру растущей цепи (–CH<sub>2</sub><sup>+</sup>) сильных нуклеофильных агентов (нейтральных молекул, например H<sub>2</sub>O, или ионов) по механизму нуклеофильного присоединения.





Дополнительно оценена возможность влияния побочных процессов на закономерности полимеризации эпоксидных соединений. Основным побочным процессом, согласно структурным особенностям формирующегося полимера и составу реакционной системы, может быть взаимодействие эпоксидных групп олигомеров с вторичными гидроксилами, образующимися в процессе роста полимерной цепи (схема 2), что должно приводить к разветвлениям в структуре полимера и, в конечном счете, к трехмерно сшитой структуре полимера.

Детальный анализ результатов, приведенных в литературе, и полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что осуществление данного процесса маловероятно вследствие следующих причин. Во-первых, для протекания этой реакции необходимо значительное количество  $\text{-OH}$ -групп в реакционной системе [4]. Следует отметить, что реакционная способность вторичных алифатических  $\text{-OH}$ -групп приблизительно в 100 раз ниже, чем первичных [5], что также является препятствием участию вторичных  $\text{-OH}$ -групп полимера в указанной выше реакции. Для протекания данного процесса также нужны достаточно “жесткие” условия синтеза — высокая температура ( $200\text{ }^\circ\text{C}$  и более) и продолжительное время [6—8]. Кроме того, в большинстве случаев требуется использовать высокоактивные катализаторы, такие как  $\text{BF}_3$ , сильные основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ). Например, для взаимодействия эпоксидных олигомеров с пентаэритритом необходим нагрев системы до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (без катализатора) или до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (в присутствии  $\text{NaOH}$ ), при использовании этиленгликоля смесь длительно нагревали до  $173\text{—}238\text{ }^\circ\text{C}$ , тетраэтиленгликоля — до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ , полиэтиленгликоля — до  $250\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$  в при-

сутствии  $\text{NaOH}$  [8]. Экспериментально отсутствие побочной реакции подтверждено спектральными методами.

Как показали экспериментальные данные, полученные композиты на основе полимеризованных эпоксидных олигомеров и содержащие ФВК обладают улучшенной электрической проводимостью.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено каталітичну активність нових каталізаторів катіонної полімеризації епоксидних сполук — гетерополікіслот, зокрема фосфор-вольфрамової кислоти. Оцінено вплив побічних реакцій при проведенні процесу полімеризації епоксидних олигомерів.

**SUMMARY.** A catalytic activity of heteropoly acids, namely phosphotungstic acid, as novel cationic polymerization catalysts for epoxies has been studied. An influence of side reactions during catalytic polymerization of epoxy resins was evaluated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрук М.И. и др. // Полімер. журн. -2012. -**34**, № 1. -С. 16—21.
2. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Штолпель В.И. и др. // Там же. -2012. -**34**, № 3. -С. 261—269.
3. Boyle M.A., Martin C.J., Neuner J.D. ASM Handbook (vol. 21). -Materials Park: ASM International, 2001. -P. 78—89.
4. Gupta S.K., Kumar A. Reaction Engineering of Step Growth Polymerization. -New York: Plenum Press, 1987.
5. Renner A., Cotting J.-A. // J. Appl. Polym. Sci. -1990. -**39**, № 4. -P. 789—802.
6. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л: Госхимиздат, 1962.
7. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. -Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995.
8. Pat. 2731444, USA, IC5 A61K 39/385(12), A61P 31/20, A61P 37/04. -Publ. 17.01.1956.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 11.06.2013