

УДК 541.64

## Оптимальний вміст бензилдиметиламіну для отверднення епоксидного олігомеру

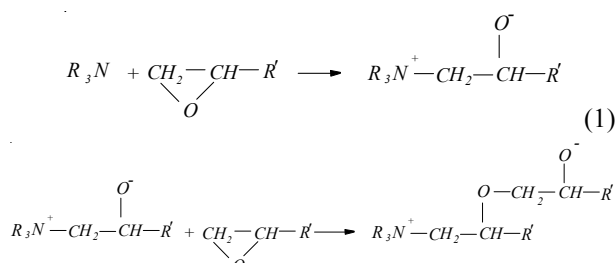
*І.В. Малахова, О.В. Шийчук*

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника  
53, вул. Шевченка, Івано-Франківськ, 76000, Україна

*Отримано оптимальний склад реакційної суміші при отвердненні епоксидного олігомеру бензилдиметиламіном. За результатами ІЧ-спектроскопії та термомеханічного аналізу встановлено, що оптимальний вміст бензилдиметиламіну становить 2,8 – 3,0 частин на 100 частин смоли.*

### Вступ

Композитні матеріали на основі епоксидних смол широко застосовуються у техніці завдяки високій міцності і здатності полімеризуватись без виділення побічних продуктів. Сітчаста структура епоксидного полімеру суттєво залежить від типу і вмісту отверджувача. Саме тому вибір останнього значною мірою визначає характеристики композиту – механічну міцність, теплостійкість тощо. Процес отверднення відбувається або шляхом приєднання епоксидних груп олігомеру до реакційноздатних груп отверджувача, або шляхом гомополімеризації за епоксидними групами, каталізованої отверджувачем. На практиці обидва процеси часто відбуваються паралельно, в результаті чого утворений полімер містить як гетеро-, так і гомополімерні фрагменти [1–3]. За механізмом поліприєднання епоксидні смоли отверджуються первинними і вторинними поліамінами, багатоосновними кислотами і їх ангідридами, а також феноло-, сечовино- і меламіноформальдегідними смолами. За механізмом каталітичної гомополімеризації епоксиди отверджуються третинними амінами і четвертинними солями амонію [4, 5]. Каталітичну активність третинні аміни виявляють завдяки тому, що вони є основами Льюїса [5, 6]:



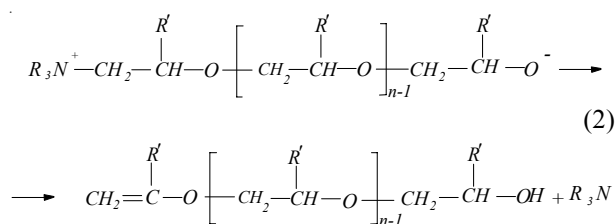
Імовірно, реакція обриву ланцюга відбувається за схемою (2).

Вміст отверджувачів каталітичного типу в епоксидній композиції не обмежується вимогами стехіометрії і може змінюватися в доволі широких межах.

На сьогодні у науковій літературі недостатньо систематизованих даних про вплив дозування третинних амінів на властивості отриманих епоксидних полімерів. У цій роботі досліджено ступінь перетворення епоксидних груп і властивості зшитого епоксидного полімеру залежно від вмісту каталізатора отверднення – бензилдиметиламіну.

### Експериментальна частина

Вихідними речовинами були епоксидіановий олігомер ЕРОХУ 525 (Чехія) з вмістом епоксидних груп 24,2 % і бензилдиметиламін (Merck, ч.д.а). Кількість введеного отверджувача змінювалася в межах від 1 до 5 ваг. ч. на 100 ваг. ч. олігомеру. Отверднення проводили за температури 120 °С протягом 5 год. Дослідження термомеханічних властивостей епоксиполімерів здійснено в режимі одноосного стиснення (1 МПа) при швидкості нагрівання 1,0–1,5 град·хв<sup>-1</sup> на зразках циліндричної форми діаметром  $d=8$  мм і висотою  $h=9$  мм. Деформацію зразків вимірювали за допомогою мікрометричного індикатора з точністю 0,01 мм. Отримані дані подано у вигляді залежності відносної деформації  $\epsilon$  ( $\epsilon = \Delta h/h$ , де  $h$  – початкова висота зразка,  $\Delta h$  – зміна розмірів зразка в процесі деформації) від температури. За даними термомеханічних кривих розраховані характеристики епоксидних полімерів, а саме – величина рівноважного модуля високоеластичності ( $E_\infty$ ), температура склування ( $T_g$ ), температура термомеханічної деструкції, при якій полімер втрачає механічну міцність ( $T_d$ ) і середня молекулярна маса міжвузлового сегмента ( $M_c$ ) [7,8]. ІЧ-спектри отриманих епоксидних полімерів



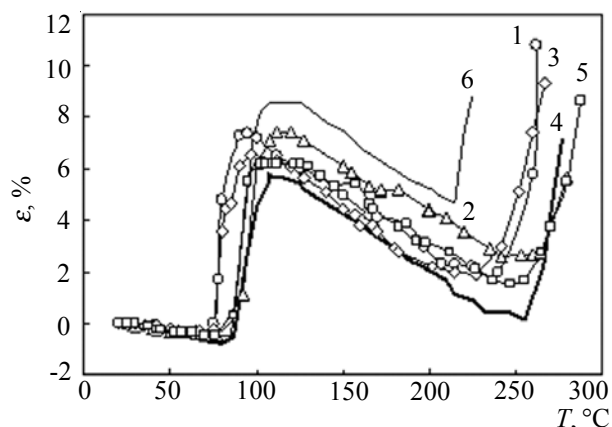


Рис. 1. Термомеханічні криві епоксидних полімерів, з вмістом отверджувача: 4,82 (1); 4,33 (2); 3,85 (3); 2,89 (4); 1,92 (5) і 0,96 ч. на 100 ч. олігомеру (6)

отримано на спектрофотометрі VECTOR-22 (Varian) з порошкоподібних зразків, пресованих з КВг.

### Результати і їх обговорення

Термомеханічні криві отверджених полімерів подано на рис. 1. Форма одержаних термомеханічних кривих підтверджує утворення просторово-зшитого полімеру. З даних рис. 1 видно також, що структура сітчастого полімеру залежить від вмісту отверджувача. За даними монографії [6], рекомендована кількість бензилдиметиламіну становить 4,82 ч. на 100 ч. епоксидної смоли. За нашими ж даними, зменшення кількості отверджувача нижче цього значення веде до помітного покращення термомеханічних властивостей полімеру – зменшується величина високоеластичної деформації і відповідно зростає рівноважний модуль високоеластичності (таблиця). При зменшенні вмісту бензилдиметиламіну також зростають значення  $T_c$  і  $T_d$  отриманих зразків. Очевидно, оптимальним вмістом бензилдиметиламіну є величина 2,9 ч. на 100 ч. олігомеру. Саме при такому співвідношенні компонентів спостерігаються максимальні значення  $T_c$  (85 °C) і  $E_{\infty}$  (17,1 МПа). При подальшому зменшенні вмісту отверджувача (з 2,89 до 0,96 ч.) всі досліджені характеристики полімеру погіршуються (таблиця).

Пояснити зареєстровані закономірності можна з урахуванням механізму каталітичної дії бензилдиметиламіну, поданого схемою (1). Очевидно, в межах

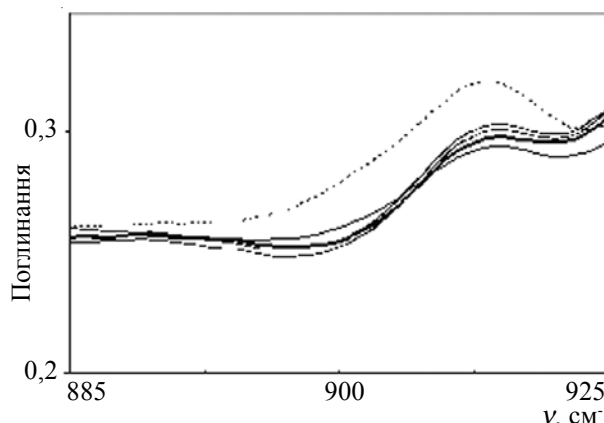


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів епоксидних полімерів з різним вмістом отверджувача: 4,82 (1); 4,33 (2); 4,33; 3,85 і 1,92 (2); 0,96 ч. на 100 ч. олігомеру (3)

оптимального співвідношення бензилдиметиламін/олігомер утворюється максимальна густина зшивок полімерної сітки, що відображається мінімальним значенням  $M_c$  (таблиця). При надлишковому вмісті реакційноздатних груп отверджувача має місце утворення більшої кількості вільних кінців макромолекул, що призводить до погіршення структурних характеристик сітчастого полімеру. Натомість, при зменшенні вмісту каталізатора нижче від оптимального, проявляється нестача активних реакційних центрів з відповідним зменшенням швидкості і ступеня полімеризації. Таке пояснення підтверджується якісним аналізом вмісту залишкових епоксидних груп методом ІЧ-спектроскопії (характеристична смуга при 910–920  $\text{cm}^{-1}$ ). ІЧ-спектри в даній області (рис. 2) практично ідентичні для всіх зразків з вмістом бензилдиметиламіну від 4,8 до 2,9 ч. на 100 ч. олігомеру. Натомість, у зразку зі зменшеною кількістю отверджувача (0,96 ч.) вже спостерігається чіткий пік при 917  $\text{cm}^{-1}$ , який вказує на наявність непрореагованих епоксидних груп. Таким чином, для повного використання епоксидних груп достатня кількість бензилдиметиламіну становить 1,9 ч. на 100 ч. олігомеру. Для одержання полімеру з максимально можливими термомеханічними характеристиками дозування бензилдиметиламіну повинно знаходитись в межах 2,8–3,0 ч. на 100 ч. олігомеру.

Таблиця. Кількісні характеристики отриманих полімерів

| Вміст отверджувача, ч. на 100 ч. | $T_c$ , °C | $T_d$ , °C | $E_{\infty}$ , МПа | $M_c$ , г/моль |
|----------------------------------|------------|------------|--------------------|----------------|
| 4,82                             | 73         | 240        | 14,3               | 738            |
| 4,33                             | 75         | 260        | 13,1               | 790            |
| 3,85                             | 75         | 240        | 14,8               | 679            |
| 2,89                             | 85         | 255        | 17,1               | 595            |
| 1,92                             | 80         | 255        | 15,7               | 638            |
| 0,96                             | 80         | 215        | 11,3               | 929            |

### Література

1. Шевчук А.В., Гришук О.И., Шевченко В.В., Шилов В.В. // Вопросы хим. и хим. технологии. – 2000. – № 3. – С. 29–31.
2. Низельський Ю.Н., Козак Н.В., Нестеренко Г.М., Насвит Я.О. // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2002. – № 3. – С. 215–218.
3. Рябов С.В., Чернецкая А.Г., Керча Ю.Ю. // Композиц. полимер. материалы. – 2001. – 23, № 1. – С. 54–57.

4. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Перевод с английского /Под редакцией Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
6. Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. Chemia i technologia żywic epoksydowych. –Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002. – 531 p.
7. Тризно М.С., Беляев Ю.П., Вашево Д.С. и др. // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979. – С. 92–97.
8. Анисимов Ю.Н., Галибей В.И. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования.- Киев: Вища школа, 1987. – С. 139–140.

Надійшла до редакції 22 жовтня 2007 р.

## Оптимальное содержание бензилдиметиламина для отверждения эпоксидного полимера

*И.В. Малахова, О.В. Шийчук*

Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника  
57, ул. Шевченка, Ивано-Франковск, 76000, Украина

*Получен оптимальный состав реакционной смеси при отверждении эпоксидного олигомера бензилдиметиламином. Результаты ИК-спектроскопии и термомеханических исследований показали, что оптимальное содержание бензилдиметиламина составляет 2,8 – 3,0 частей на 100 частей смолы.*

## The optimal content benzyldimethylamine during the hardening of epoxy polymers

*I. Malakhova, O. Shiychuk*

PreCarpathian National University named after Vasyl Stefanyk  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

*Based on the outgoing data the optimization of the test mixture components during the hardening of epoxy oligomers by benzyldimethylamine been accomplished.  
According to the infrared spectrography and termomechanical analysis it has been determind that the optimal content benzyldimethylamine of amounts to 2,8 – 3,0 parts of the reagent to 100 parts of resin.*