

УДК 546.287:678.686

## Вплив функціоналізованих силіційвмісних компонентів на кінетику тверднення епоксидної смоли

М.Г. Ткаліч, Л.А. Горбач, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням досліджено кінетичні особливості тверднення вихідної смоли ЕД-20 і полімерних епоксидних композицій на її основі з різним вмістом силіційвмісних компонентів, функціоналізованих аміно- або епоксигрупами. Встановлено, що повна конверсія епоксидних груп вихідної ЕД-20 відбувається впродовж 14 год. Додавання силіційвмісних компонентів, функціоналізованих аміногрупами Am-Si, пришвидшує процес тверднення композиції та істотно скорочує його до 5 год., порівняно з вихідною смолою ЕД-20. Внесення в епоксидну систему силіційвмісних компонентів, функціоналізованих епоксигрупами Ep-Si, уповільнює та збільшує тривалість процесу тверднення до 25 год., у порівнянні з індивідуальною смолою ЕД-20. Виявлено, що кількість 0,5 або 10,0 % функціоналізованих силіційвмісних компонентів Am-Si або Ep-Si не впливає на швидкість перетворення епоксидних груп, тобто не впливає на швидкість процесу тверднення.*

**Ключові слова:** епоксиди, силіційвмісні сполуки, ІЧ-спектроскопія, кінетика тверднення, триетаноламін.

### Вступ.

Відомо, що епоксидні смоли завдяки хорошим ізоляційним властивостям, хімічній та термічній стійкості широко використовують як адгезиви, покриття та матриці в полімерних композитах [1–4]. Проте, нагальними та водночас актуальними залишаються вимоги щодо зменшення крихкості епоксид-композитів і підвищення їхньої адгезії до субстратів з низькою поверхневою енергією [5, 6]. У роботах [7–11] показана залежність адгезійних властивостей полімерних композицій від умов і кінетичних особливостей їх формування, зокрема, швидкості полімеризації, співвідношення компонентів, уведення наповнювачів тощо. Аналіз літературних даних показав, що хоча роботи по створенню адгезивів на основі смоли ЕД-20 і вивченню їхніх властивостей проводять давно, проте такі, що присвячені вивченню особливостей їх тверднення за наявності функціоналізованих силіційвмісних сполук, практично відсутні.

Тому, метою роботи було дослідити кінетичні особливості тверднення епоксидних композицій на основі смоли ЕД-20 з різним співвідношенням силіційвмісних компонентів, функціоналізованих аміно- та епоксигрупами.

### Експериментальна частина.

#### Об'єкти дослідження.

Досліджували особливості тверднення індивідуальної епоксидної смоли ЕД-20 (епоксидне число 24,76 %) і полімерних композицій на її основі, що містили силіційвмісні сполуки, функціоналізовані

аміно- та епоксигрупами 3-(триетоксисиліл)-пропіламін (Am-Si) і [3-(2,3-епоксипропокси)-пропіл]-триметоксисилан (Ep-Si) відповідно. Використовували силіційвмісні сполуки фірми MERCK (Alsi, Київ), епоксидна смола ЕД-20 відповідає ГОСТ 10587-84). Як отверджувач застосовували триетаноламін (ТЕА, Німеччина). Всі реагенти використовували без додаткового очищення. Структурні формули вихідних сполук та їх ІЧ-спектри наведено на рис. 1 і 2 відповідно.

Склад досліджуваних епоксидних полімерних композицій подано в табл. 1.

#### Методи дослідження.

Кінетику тверднення епоксидної смоли та полімерних композицій на її основі з різним вмістом силіційвмісних компонентів вивчали за допомогою методу ФПЧ-спектроскопії, використовуючи інфрачервоний

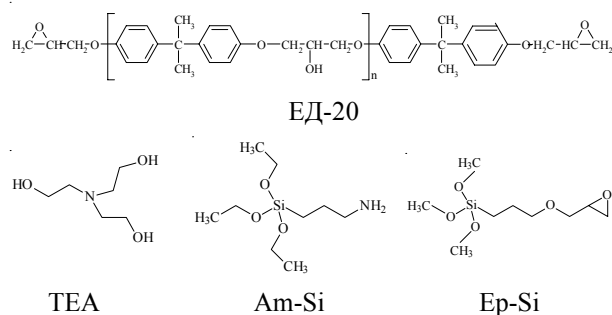


Рис. 1. Вихідні складові модельної полімерної системи

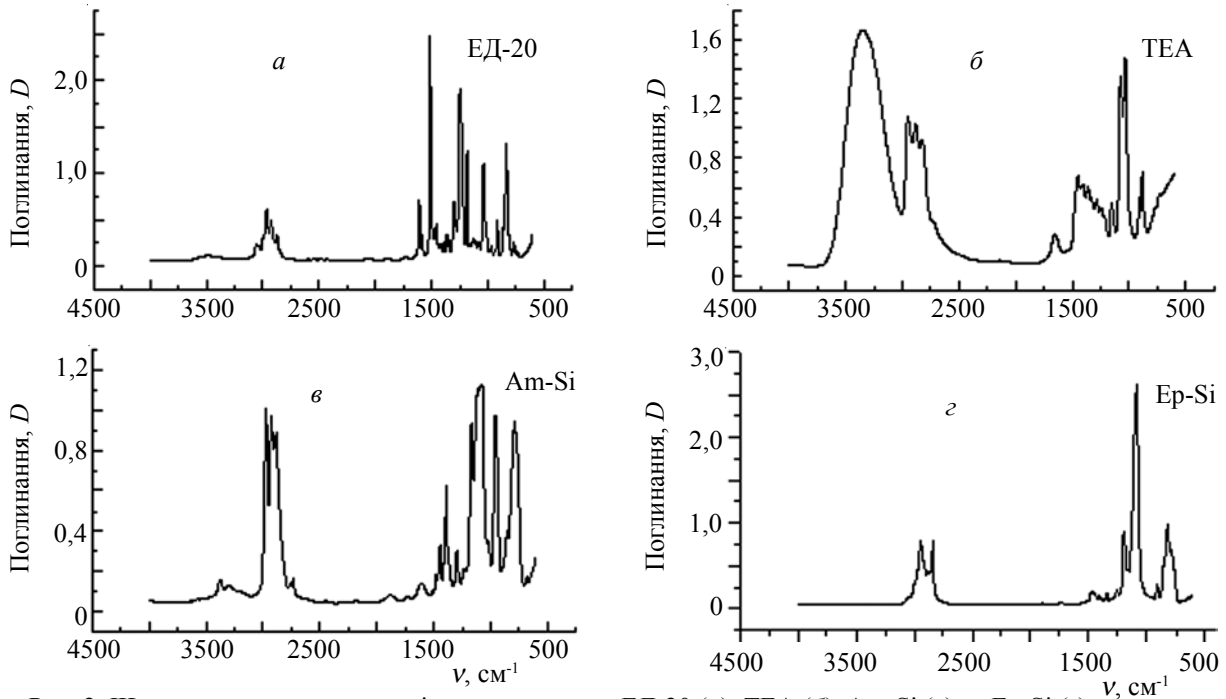


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання вихідних складових: ЕД-20 (а); ТЕА (б); Am-Si (в) та Ep-Si (г)

спектрофотометр з Фур'є перетворенням «Tensor 37» (Bruker). Спектри отримували за температури 100 °С на поверхні лужно-галогідних монокристалів KBr, у діапазоні 600–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Сканування зразків проводили кожні 30 хв. до повного закінчення процесу твердження епоксидних композицій.

**Результати дослідження та їх обговорення.**

Для вивчення особливостей процесів полімеризації та визначення часу повної конверсії епоксидних груп індивідуальної смоли ЕД-20 і полімерних композицій на її основі, знімали та порівнювали їх спектри. До основних характеристичних смуг в ІЧ-спектрі ЕД-20 належить ряд смуг, що характеризують коливання в ароматичному циклі, а саме: 830, 1509, 1581, 1607 і 3058  $\text{cm}^{-1}$ , а також широка смуга валентних коливань ОН-груп за 3496  $\text{cm}^{-1}$ , пов'язаних водневими зв'язками. Смуги за 870 і 915  $\text{cm}^{-1}$  характеризують коливання в епоксидному циклі. Для вихідного зразка ЕД-20 було

визначено положення смуг в ІЧ-спектрі та їх віднесення до різного типу коливань. Як видно з отриманих даних, наведених в табл. 2, для незатвердненого вихідного зразка ЕД-20 експериментально визначені смуги в його ІЧ-спектрі корелюють з даними, наведеними в роботах [12, 13].

Ступінь конверсії епоксидних груп у композиціях оцінювали за зменшенням відносної інтенсивності ізолюваної смуги за 915  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає коливанню С–О-груп в оксирановому кільці ЕД-20 (табл. 2). Внутрішнім стандартом використано смугу з максимумом за 1608  $\text{cm}^{-1}$  (валентні коливанням С=C ароматичних кілець), інтенсивність якої не змінюється впродовж всього експерименту [16].

Таблиця 1. Епоксидні полімерні композиції

№ зразка	Склад
1	ЕД-20+ТЕА
2	ЕД-20+ТЕА +0,5% Am-Si
3	ЕД-20+ТЕА +10% Am-Si
4	ЕД-20+ТЕА +0,5% Ep-Si
5	ЕД-20+ТЕА +10% Ep-Si

\* В усіх досліджуваних зразках витримували співвідношення ЕД-20:ТЕА=10:1

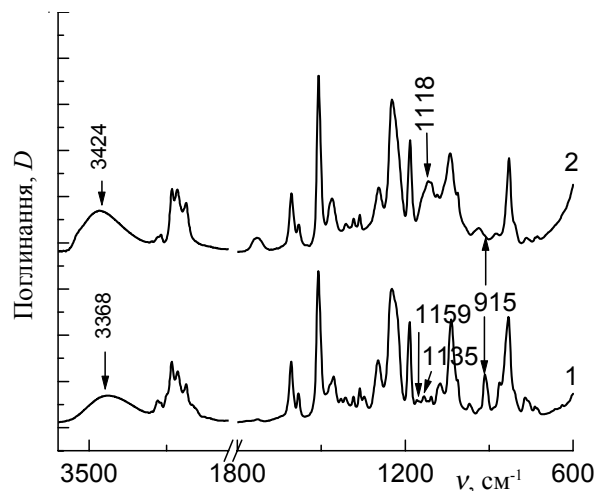


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання ЕД-20:ТЕА=10:1 на початку (1) і наприкінці (2) твердження

Таблиця 2. Характеристичні смуги поглинання епоксидної смоли ЕД-20

Положення смуг ( $\nu$ ), $\text{cm}^{-1}$		Віднесення
В літературі [12, 13]	Отримано експериментально	
$\approx 3500$	$\approx 3496$	$\nu(\text{O-H})$
3057	3053	$\nu\text{C-H}$ оксиранового кільця
2965–2873	2967–2874	$\nu(\text{C-H}$ у $\text{CH}_2$ і $\text{CH}$ ароматичні та аліфатичні)
1608	1606	$\nu(\text{C=C}$ ароматичних кілець)
1509	1510	$\nu(\text{C-C}$ ароматичні)
1036	1037	$\nu(\text{C-O-C}$ етерні)
915	915	$\delta(\text{C-O}$ оксиранової групи)
772	769	$\delta(\text{CH}_2)$

На рис. 3 наведено ІЧ-спектри вихідної суміші епоксидної смоли ЕД-20 і отверджувача ТЕА, (співвідношення ЕД-20:ТЕА=10:1) на початку (спектр 1) та після закінчення тверднення (спектр 2) відповідно. Видно, що при твердненні зразка (рис. 3, спектр 2) спостерігаємо зникнення смуги поглинання оксиранового кільця ЕД-20 за  $915\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про розкриття епоксидних циклів [12–14]. Як показують дані рис. 3, крім зменшення інтенсивності смуги поглинання епоксигрупи, до характерних змін при твердненні ЕД-20 слід віднести збільшення інтенсивності смуги асиметричних валентних коливань С–О-групи з максимумом за  $1118\text{ cm}^{-1}$  [16]. Саме за рахунок утворення етерних зв'язків, а також взаємодії вторинних гідроксильних груп з іншими оксирановими циклами відбувається процес зшивання в системі при її твердненні. Про утворення вторинних гідроксильних груп свідчить поява широкої смуги валентних коливань асоційованих ОН-груп з максимумом за  $3424\text{ cm}^{-1}$ . На рис. 3 (спектр 1) смуга коливань ОН-груп за  $3368\text{ cm}^{-1}$  характеризує ІЧ-спектр вихідної композиції (ЕД-20+ТЕА) до початку тверднення. В ІЧ-спектрі ТЕА (рис. 2б) спостерігається інтенсивна смуга валентних коливань спиртових ОН-груп з максимумом  $3342\text{ cm}^{-1}$ , яка накладається на смугу ОН-групи вихідної смоли ЕД-20 (рис. 2а) ( $\nu(\text{OH})$  з максимумом за  $3496\text{ cm}^{-1}$ ). Результатом такої

суперпозиції є поява інтенсивної широкої смуги валентних коливань ОН-груп в ІЧ-спектрі вихідної композиції (ЕД-20+ТЕА) за  $3368\text{ cm}^{-1}$ . При хімічній взаємодії між ЕД-20 і ТЕА інтенсивність смуги валентних коливань ОН-груп спадає за  $3368\text{ cm}^{-1}$ , при цьому накопичуються вторинні гідроксильні групи [16]. Про це свідчить поява інтенсивної смуги гідроксильних груп у діапазоні спектра  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  з максимумом  $3424\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3, спектр 2)

При введенні в вихідну епоксидну смолу функціоналізованих аміно- або епоксигрупою силіційвмісних сполук відбуваються певні зміни в процесі її тверднення, що відображаються на ІЧ-спектрах. Так, на рис. 4 видно, що при введенні 0,5 % (рис. 4а, спектри 1, 2) та 10,0 % (рис. 4б, спектри 1, 2) Am-Si на ІЧ-спектрах у процесі тверднення відбуваються значні зміни в характеристичних смугах. Так, при введенні 0,5 % Am-Si при затвердненні зразка (рис. 4а, спектр 2), зникнення смуги за  $915\text{ cm}^{-1}$  свідчить про розкриття епоксидних груп, що супроводжується утворенням етерних зв'язків (виникнення широкої смуги з піком за  $1117\text{ cm}^{-1}$  [14,15]) та утворенням і подальшою взаємодією вторинних гідроксильних груп [12,15], подальші перетворення яких підтверджуються змінами в діапазоні  $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ , а саме, спадом інтенсивності смуги  $3398\text{ cm}^{-1}$  та утворенням смуги  $3437\text{ cm}^{-1}$ , що

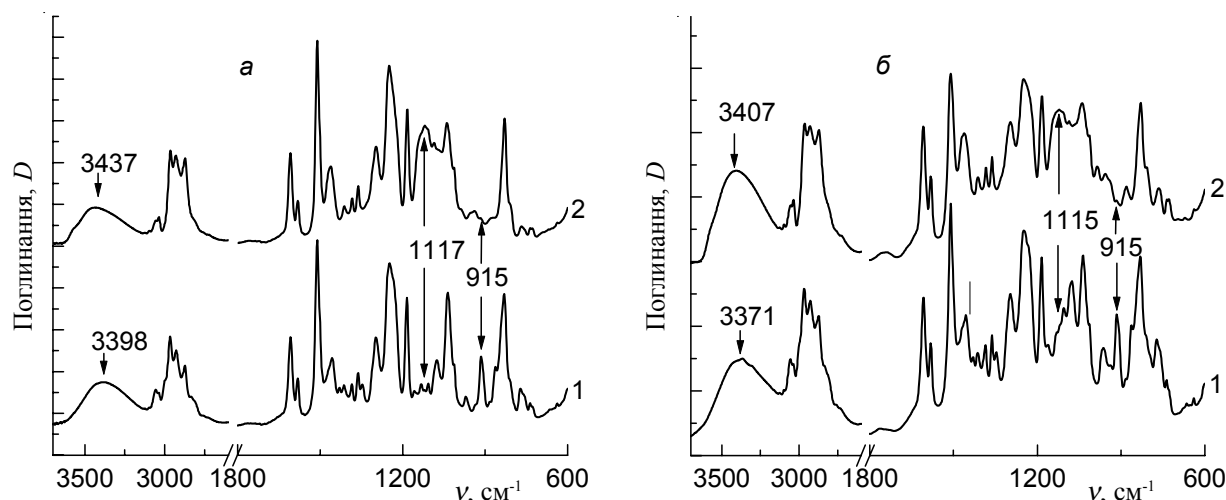


Рис. 4. ІЧ-спектри епоксидної композиції з вмістом 0,5 (а) та 10,0 % Am-Si (б) на початку (1) та наприкінці (2) тверднення

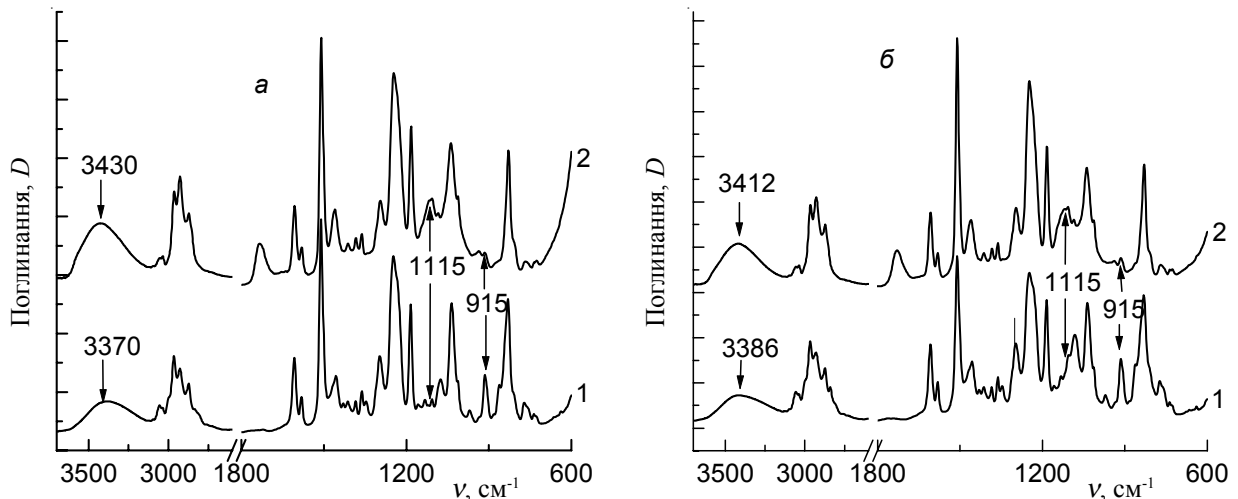


Рис. 5. ІЧ-спектри епоксидної композиції з вмістом 0,5 (а) та 10,0 % Ер-Si (б) на початку (1) та наприкінці (2) тверднення

характеризує появу в композиції вторинних гідроксильних груп [15].

При введенні 10,0 % Am-Si (рис. 4б) відбуваються майже аналогічні перетворення, як і при додаванні 0,5 % Am-Si (рис. 4а), але вони більш помітні в діапазоні валентних коливань ОН-груп. На спектрах спостерігається істотний перерозподіл інтенсивності та зміщення смуг поглинання в діапазоні коливань ОН-груп, що може вказувати на перебіг реакцій, що супроводжуються утворенням вторинних ОН-груп. На ІЧ-спектрах (рис. 4б, спектр 2) спостерігаємо велику концентрацію етерних груп, що проявляється на спектрі збільшенням інтенсивності поглинання в 1115 см<sup>-1</sup>, що узгоджується з описаним у [12–14].

Як видно зі спектрів, при введенні 0,5 % Ер-Si (рис. 5а) і 10,0 % Ер-Si (рис. 5б) в епоксидний олігомер при перебігу процесу тверднення, як і при введенні Am-Si похідних (рис. 4а, б), розкриваються епоксидні групи. Це приводить до зникнення смуги 915 см<sup>-1</sup> та утворення етерних (смуга 1115 см<sup>-1</sup>) і вторинних гідроксильних груп [12–15] (смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних водневими зв'язками з максимумами за 3430 і 3412 см<sup>-1</sup>). Про взаємодію епоксидів з вторинними гідроксильними групами з утворенням етерних зв'язків свідчить виникнення смуги, характерної для етерів, з максимумом за 1115 см<sup>-1</sup> [14].

На рис. 6 показано залежність ступеня конверсії епоксидних груп від часу перебігу процесу тверднення для індивідуальної ЕД-20 (рис. 6, крива 1) і полімерних композицій на її основі, що містять по 0,5 % Am-Si (рис. 6, крива 2) і Ер-Si (рис. 6, крива 4) та по 10,0 % Am-Si (рис. 6, крива 3) і Ер-Si (рис. 6, крива 5) відповідно. Видно, що додавання Am-Si (рис. 6, криві 2, 3) прискорює перебіг перетворення епоксидних груп (бо діє як додатковий отверджувач), а додавання Ер-Si (рис. 6, криві 4, 5) уповільнює швидкість конверсії оксидних груп завдяки наявності додаткових

епоксидних груп.

Логічно припустити, що додавання різної кількості силіційвмісних компонентів буде по-різному впливати на швидкість перетворення епоксидних груп з часом, а саме додавання 10,0 % Am-Si мали б істотніше збільшувати швидкість перетворення в порівнянні із 0,5 % Am-Si, та уповільнювати у випадку додавання тієї ж кількості Ер-Si похідних відповідно. Натомість спостерігаємо, що при додаванні Am-Si конверсії епоксидних груп (рис. 6, криві 2, 3) повністю співпадають, тобто криві накладаються одна на одну на графіку. При додаванні Ер-Si (рис. 6, криві 4, 5) практично подібні. Тому, наше припущення про вплив кількості силіційвмісних компонентів на швидкість конверсії епоксидних груп у процесі тверднення не підтвердилося. Тобто, в цьому випадку кількість введеної силіційвмісної

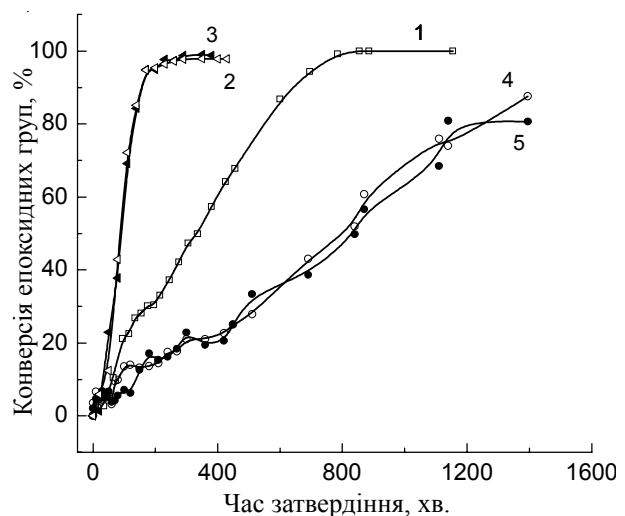


Рис. 6. Залежності конверсії епоксидних груп від часу в процесі тверднення: 1 – ЕД-20+ТЕА; 2 – ЕД-20+0,5% Am-Si; 3 – ЕД-20+10% Am-Si; 4 – ЕД-20+0,5% Ер-Si та 5 – ЕД-20+10% Ер-Si

складової не впливає на швидкість перетворення епоксидних груп.

Отже, було встановлено, що повна конверсія епоксидних груп вихідної ЕД-20 відбувається впродовж приблизно 14 год. Додавання силіційвмісних компонентів, функціоналізованих аміногрупами, пришвидшує перебіг перетворення епоксидних груп, за рахунок чого процес тверднення композиції істотно скорочується до 5 год., у порівнянні з індивідуальною смолою ЕД-20. Внесення в епоксидну систему силіційвмісних компонентів, функціоналізованих епоксигрупами, уповільнює перебіг перетворення епоксидних груп, а тривалість процесу тверднення зростає до

більше ніж 25 год., у порівнянні з вихідною смолою ЕД-20. Прискорення та уповільнення процесу тверднення епоксидних композицій, що містять різну кількість силіційвмісних функціоналізованих компонентів з аміно- та епоксигрупами, свідчить про їхній істотний вплив на швидкість перетворення оксиранових груп епоксидної смоли в процесі зшивання. Особливої уваги заслуговує той факт, що кількість 0,5 або 10,0 % силіційвмісних компонентів, функціоналізованих аміно- та епоксигрупами, не впливає на швидкість перетворення епоксидних груп. Природа цього явища поки що не зрозуміла та потребує додаткових досліджень.

## Література

1. Archer R.D. Inorganic and Organometallic Polymers. - A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2001. - 247 p.
2. Pagliaro M. Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications. - Published by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road. Cambridge CB4 0WF, UK. -2009. - 192 p.
3. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. - М.: Химия, 1982. - 232 с.
4. Бровко О.О., Гончарова Л.А., Штомпель В.І., Сергеева Л.М., Кочетов О.О., Бондаренко П.О. // Полімер. журн. - 2005. - 27, № 1. - С. 45-50
5. Ehlers J.-E., Rondan N.G., Huynh L.K., Pham H., Marks M., Truong T.N. // Macromolecules. - 2007.- 40, No.12 - P. 4370-4377.
6. Alonso B., Massiot D., Valentini M., Kidchob T., Innocenzi P. // J. of non-crystalline solids. - 2008.- No. 354. - P. 1615-1626.
7. Rider A.N. // Intern. j. of adhesion & adhesives.-2006.- 26. - P. 67-78.
8. Bajat J.B., Milosev I., Jovanovic Z., Miscovic-Stankovic V.B. // Appl. surface sci.- 2010. - 256. - P. 3508-3517.
9. Gonzalez M., Kadlec P., Stepanek P., Strachota A., Matejka L. // Polymer.-2004.- No. 45.- P. 5533-5541.
10. Ткаліч М.Г., Горбач Л.А., Бровко О.О. // Збірник VI Міжнар. конф. «Сучасні проблеми фізичної хімії». - 2013 - С.151.
11. Ткаліч М.Г., Горбач Л.А., Бровко О.О. // Збірник XIII Укр. конф. з високомолекуляр. сполук. - 2013. - С. 319.
12. Гончарова Л.А., Сергеева Л.М., Ткаліч М.Г., Бровко О.О. // Збірник XIII Укр. конф. з високомолекуляр. сполук. - 2013. - С. 171-173.
13. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake/ M.G. Gonzalez, J.C. Cabanelas, J.Baselga. // INTECH.- 2012.- P. 261-285.
14. Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic M., Cakic S., Lacnjevac C., Rajic Z. // Sensors. - 2010. - No. 10. - P. 684-696.
15. Преч С, Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.- М.: Мир, БИНОМ.- 2006. - 436 с.
16. Сидякин П.В. // Высокомолекуляр. соединения. - 1972. - № 5. - С. 979-988.
17. Омельченко С.И., Бокало Г.А., Запунная К.В. // Высокомолекуляр. соединения. - 1979. - 5, № 21. - С. 671-376.

Надійшла до редакції 2014р.

## Влияние функционализированных кремнийсодержащих компонентов на кинетику отверждения эпоксидной смолы

М.Г. Ткалич, Л.А. Горбач, А.А. Бровко

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

*Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием исследовано кинетические особенности отверждения исходной смолы ЭД-20 и полимерных эпоксидных композиций на её основе с разным содержанием кремнийсодержащих компонентов, функционализированных амино- или эпоксигруппами. Установлено, что полная конверсия эпоксидных групп исходной ЭД-20 происходит в течение 14 ч. Добавление кремнийсодержащих компонентов, функционализированных аминогруппами Am-Si, ускоряет процесс отверждения композиции и существенно сокращает его до 5 ч, в сравнении с исходной смолой ЭД-20. Внесение в эпоксидную систему кремнийсодержащих компонентов, функционализированных эпоксигруппами Ep-Si, замедляет и увеличивает продолжительность процесса отверждения до 25 ч, в сравнении с индивидуальной смолой ЭД-20. Обнаружено, что количество 0,5 или 10,0 % функционализированных кремнийсодержащих компонентов Am-Si или Ep-Si не влияет на скорость превращения эпоксидных групп, то есть не влияет на скорость процесса отверждения.*

**Ключевые слова:** эпоксиды, кремнийсодержащие соединения, ИК-спектроскопия, кинетика отверждения, триэтаноламин.

## Influence of functionalized silica based compounds on kinetics curing of epoxy

M.G. Tkach, L.A. Gorbach, O.O. Brovko

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

*By using FTIR-spectroscopy the curing kinetics of both initial epoxy resin (ED-20) and epoxy one modified with a different content of silica-based compounds containing amino – or epoxy groups was studied. The full conversion of epoxy groups for original epoxy resin was found to be reached for 14 hours. In introducing the compound containing amino-group (Si-Am) into epoxy composition an acceleration in curing process was observed and time conversion of epoxy groups was reduced up to 5 hours. On the contrary, when the compound containing epoxy-group (Si-Ep) was used the duration of epoxy curing was considerably increased and reached to 25 hours. It was shown the amount 0,5 or 10,0 % of functionalized silica based component introduced into epoxy resin did not influence the rate conversation of epoxy groups, i. e. it had no effect on the curing process rate.*

**Key words:** epoxies, silica based compounds, FTIR-spectroscopy, kinetics curing, triethanolamine