

И.А. Латышевич, Е.И. Гапанькова, Н.Г. Козлов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Введение. Разнообразие производимых эпоксидных олигомеров с различной молекулярной массой и количеством активных эпоксидных групп в настоящее время огромное, что способствует созданию на их основе продуктов с уникальными ценными свойствами [Клюев и др., 2018].

Фазовый переход эпоксидных олигомеров из растворимого в полимеризованное состояние не связан с выделением каких-либо летучих продуктов. При этом не происходит образование пор и вздутий. Эпоксидные олигомеры в полимеризованном состоянии имеют незначительное число шшивок, находящихся на достаточно большем расстоянии друг от друга, а также сегменты цепей между шшивками, обладающие некоторой подвижностью. Наличие гидроксильных групп в макромолекулах олигомера позволяет создавать композиты, характеризующиеся высокими адгезионными свойствами по отношению к разнообразным материалам.

Наличие эпоксидных и гидроксильных групп в эпоксидных олигомерах позволяет использовать в качестве катализатора полимеризации ангидриды, органические моно- и дикарбоновые кислоты, спирты, амины, изоцианаты, конденсационные смолы. При этом реакция идет не только по эпоксидному кольцу, но и с участием свободных гидроксильных групп. Одни из них постепенно присоединяются к смоле по эпоксидной группе, а другие добавляются к смоле в небольшом количестве и играют роль катализатора. В обоих случаях образуются нерастворимые соединения, обладающие сетчатой структурой. При этом от типа отвердителя зависит выбор способа отверждения: при комнатной температуре или требуется дополнительное нагревание [Клюев и др., 2018].

Процесс отверждения эпоксидной смолы вторичными терпеноидными аддуктами является химическим функционализированием, которое заключается в направленном изменении свойств полимеров путем проведения взаимодействий их макромолекул с низко- или высокомолекулярными веществами – модификаторами [Клюев и др., 2018].

Процесс полимеризации (рис. 1) в общем случае можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит увеличение размеров разветвлен-

ных макромолекул, но отсутствует единая сетка, охватывающая весь объем материала. На второй стадии в процессе полимеризации формируется сетка.

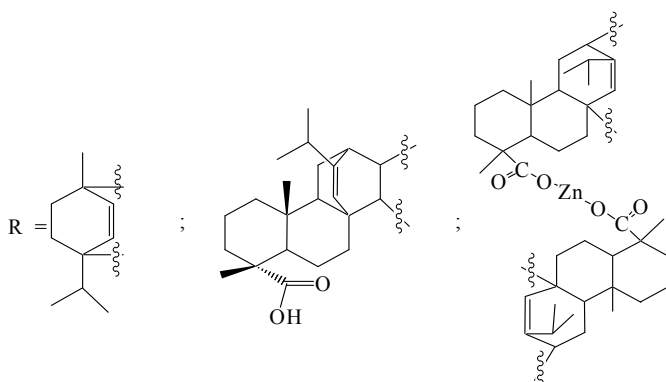
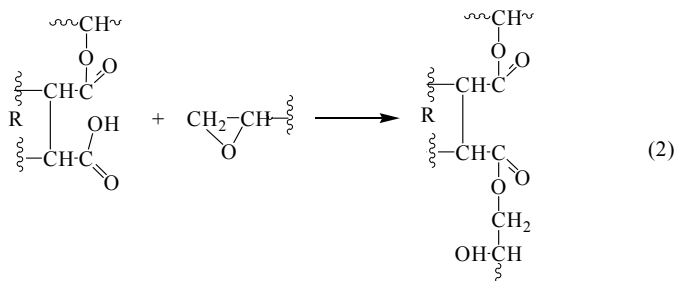
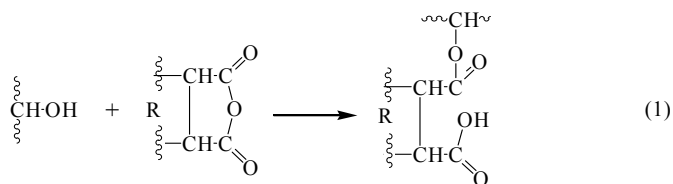


Рис. 1. Схема взаимодействия эпоксидного олигомера и вторичных терпеноидных продуктов

Fig. 1. Scheme of the interaction of the epoxy oligomer and secondary terpenoid products

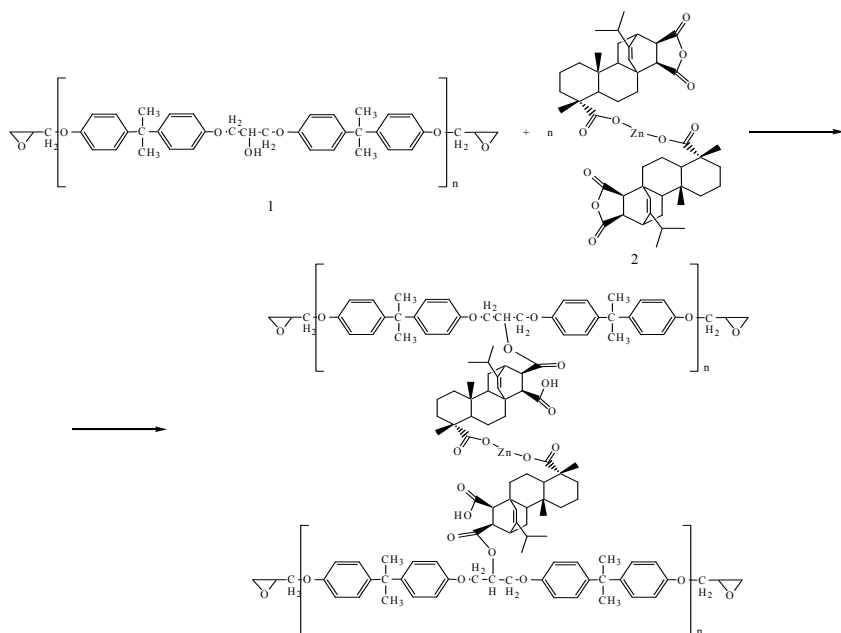


Рис. 2. Первая стадия взаимодействия эпоксидной смолы и вторичных терпеноидных продуктов на примере цинковой соли малеопимаровой кислоты

1 – эпоксидная смола; 2 – цинковая соль малеопимаровой кислоты

Fig. 2. The first stage of the interaction of epoxy resin and secondary terpenoid products by the example of the zinc salt of maleopimaric acid?

1 – epoxy resin; 2 – zinc salt of maleopimaric acid

Происходит потеря текучести (гелеобразование, желатинизация, полимеризация, отверждение и т. д.), и образуется жесткая трехмерная матрица.

Взаимодействие эпоксидного олигомера и катализатора полимеризации на основе новых вторичных терпеноидных продуктов протекает в две стадии (на примере цинковой соли малеопимаровой кислоты, рис. 2 и 3):

- стадия 1 – функциональная группа ангидридного типа функционализованного канифолетерпеномалеинового аддукта реагирует с гидроксильной группой эпоксидного олигомера, при этом раскрывается ангидридное кольцо и образуется реакционноспособная карбоксильная группа (рис. 2);
- стадия 2 – образовавшаяся карбоксильная группа содействует раскрытию эпоксидного кольца молекулы полимерной смолы, что приводит к образованию новой гидроксильной группы (рис. 3).

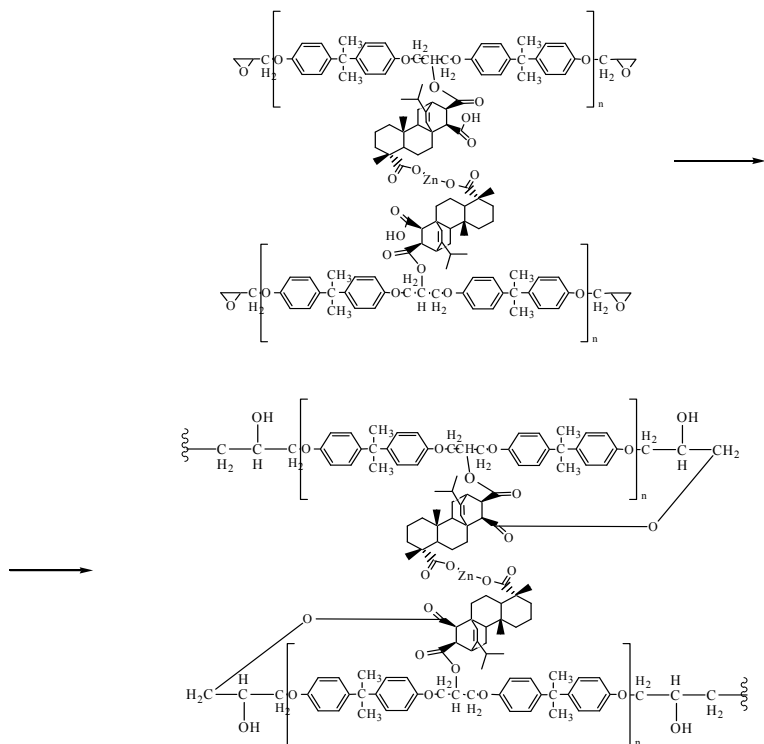


Рис. 3. Вторая стадия взаимодействия эпоксидной смолы и вторичных терпеноидных продуктов на примере цинковой соли малеопимаровой кислоты

Fig. 3. The second stage of the interaction of epoxy resin and secondary terpenoid products by the example of the zinc salt of maleopimaric acid

Вновь образовавшиеся гидроксильные группы взаимодействуют с ангидридной группой цинковой соли малеопимаровой кислоты и т. д. В результате реакций образуется твердая трехмерная матрица лакового покрытия.

В процессе полимеризации композиты приобретают необходимые физико-механические и эксплуатационные характеристики, одним из методов контроля качества которых является ИК-спектроскопия. Она позволяет определить изменение состава и полноту полимеризации.

Отвердители эпоксидных связующих на основе вторичных терпеноидных веществ имеют специфический состав и свойства [Латышев, 2017].

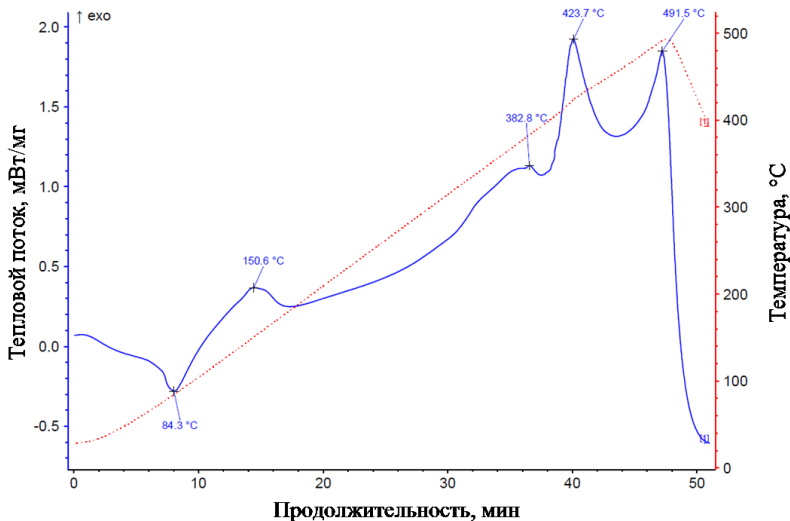


Рис. 4. Кривая ДСК эпоксидной композиции горячего отверждения

Fig. 4. DSC curve of a hot cured epoxy composition

Целью данной работы является адаптировать метод ИК-спектроскопии для определения полноты полимеризации эпоксидных олигомеров новыми терпеноидными продуктами.

Методика исследования. Метод ИК-спектроскопии заключается в определении основных функциональных групп как в исходных терпеноидных смолах, так и в продуктах их взаимодействия с эпоксидными олигомерами. ИК-спектры регистрировали при помощи спектрофотометра «Protege-460» (фирма Nicolet, США) с Фурье-преобразованием в области частот 400–4000 см^{-1} . Исследуемые материалы анализировали в виде запрессованных таблеток с бромидом калия. Анализ ИК-спектров осуществляли согласно литературе [Гарасевич, 2012].

Исследования теплового поведения материалов проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 *Jupiter*® (фирма NETZSCH, Германия). Прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 включает термогравиметрию и дифференциальный термический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, сочетает новую систему высокотехнологичных термовесов с разрешением – 1 мкг и точностью измерения массы $\pm 0,03$ мг. Измерения проводились в два этапа: 1) нагрев в

атмосфере воздуха в температурном диапазоне от 20 до 160°C, скорость непрерывного нагрева 10°C/мин; 2) нагрев в атмосфере воздуха в температурном диапазоне от 20 до 130°C, скорость непрерывного нагрева 10°C/мин, выдержка при температуре 130°C в течение 20 мин [Кардашов и др., 1983].

Результаты исследования. Температура и время отверждения были подтверждены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 4).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) дает возможность определить как термодинамические параметры веществ – температуру, энтальпию и энтропию фазовых переходов, энергетические изменения различной природы, изменения теплоемкости, так и кинетические свойства указанных процессов и релаксационных переходов в условиях линейно программируемого изменения температуры.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на нагревании (или охлаждении) образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока от температуры. Измерение температуры в этом случае используется для регулирования компенсирующего потока, прямо пропорционального изменению внутренней энергии (энтальпии) образца. На рис. 4 кривая показывает изменение теплового потока, исходящего от полимера (в сравнении с эталонным пустым тиглем). По ней можно судить об изменении энергетического состояния образца, т. е. об изменениях в структуре.

При температуре 84,3°C начинается процесс закипания композиции, что подтверждается вспучиванием образца, зафиксированным в конце измерения. Максимальная скорость полимеризации соответствует температуре 150,6°C в течение 15 мин.

ИК-спектры (рис. 5) образцов регистрировались для полимеризованного композита и катализатора полимеризации – канифолетерпеномалеинового аддукта в виде таблеток, спрессованных с мелкодисперсным КВг, а для эпоксидного олигомера марки ЭД-20 – в виде пленки на оптическом стекле КВг. Композиты были получены при температуре 150±5°C в течение 20 мин.

В ИК-спектре полимеризованного композита (рис. 5) обнаружены полосы поглощения, принадлежащие ангидридным группам, связанные с проявлением валентных (ν) колебаний связи С=О (1863 и 1778 см^{-1}), полосы поглощения связей $\nu^{\text{as}}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1231 см^{-1}), $\nu^{\text{s}}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1069 см^{-1}) и слабое поглощение в области проявления скелетных колебаний характерные для ангидридных групп (916 см^{-1}). Интенсивность указанных полос резко сни-

жена, по сравнению с подобными полосами в спектре канифолетерпеномалеинового аддукта.

При сравнении ИК-спектров композита и эпоксидного олигомера видно, что основные изменения наблюдаются в области проявления скелетных колебаний эпоксигрупп. Заметен значительный спад поглощения в области проявления связей эпоксидного кольца – $\nu^{\text{as}} \text{C-O-C}$ (1247 см^{-1}), $\nu^{\text{s}} \text{C-O-C}$ (1037 см^{-1}), скелетных колебаний (915 с плечом при 862 см^{-1}) и веерных колебаний CH_2 групп кольца.

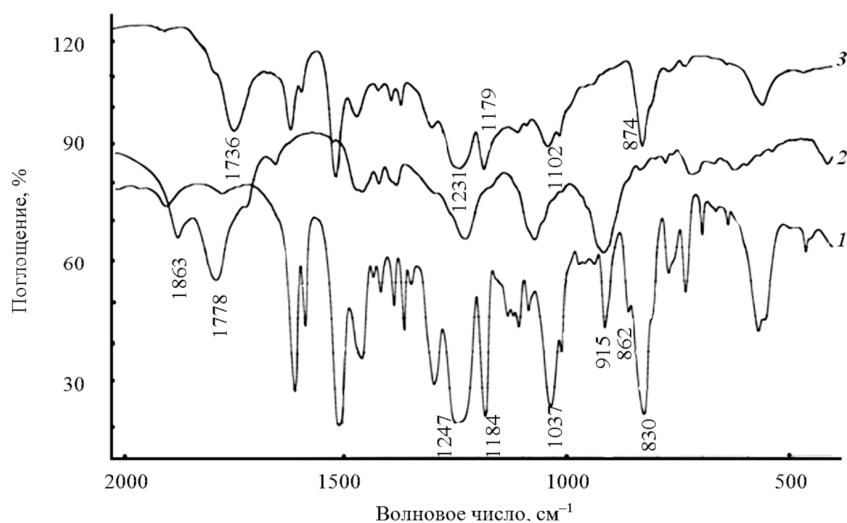


Рис. 5. ИК-спектры исходных компонентов и полимеризованного композита, полученного при температуре $150 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин

1 – эпоксидный олигомер; 2 – канифолетерпеномалеиновый аддукт;
3 – полимеризованный композит

Fig. 5. IR-spectra of the starting components and the polymerized composite obtained at a temperature of $150 \pm 5^\circ\text{C}$ for 20 min

1 – epoxy oligomer; 2 – resin-terpenemaleic adducts; 3 – polymerized composite

По изменению интенсивности полос поглощения 915 см^{-1} рассчитывалось количество эпоксигрупп, вступивших в реакцию сополимеризации в процессе полимеризации. Наряду с этим в ИК-спектре композита появляются новые полосы поглощения, характерные для сложноэфирных групп – $\nu(\text{C=O})$ (1736 см^{-1}), $\nu^{\text{as}} \text{C-O-C}$ (1231 см^{-1}) и $\nu^{\text{s}} \text{C-O-C}$ (1085 см^{-1}), а также

полосы 1179, 1102, 874 см^{-1} . Наблюдается увеличение полос поглощения в области O–H групп 3800–3100 см^{-1} . Увеличение полос поглощения со слабой асимметрией при $\sim 3550 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о появлении свободной O–H группы, внеплоскостных деформационных колебаний C–OH и O–H связей и проявляется в спектре композита при 1179, 1102 и 874 см^{-1} . Соотношение интенсивностей полос поглощения ароматических колец в спектре композита и групп $-\text{CH}_3$ практически остается тем же самым, что и в спектре эпоксидного олигомера, что подтверждает неучастие этой части олигомера в процессе полимеризации. Вместе с тем уменьшается интенсивность полос поглощения внеплоскостных деформационных колебаний связи C–H ароматического кольца (830 см^{-1}) и полосы, относящейся к проявлению внеплоскостных деформационных колебаний вторичной гидроксильной группы (1184 см^{-1}), по которой происходит сшивка.

Для регистрации ИК-спектров (рис. 6) получены также эпоксидные связующие по различным рецептурам (I, II, III) путем варьирования соотношения *смола : катализатор полимеризации*, отвержденные при температуре $150 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

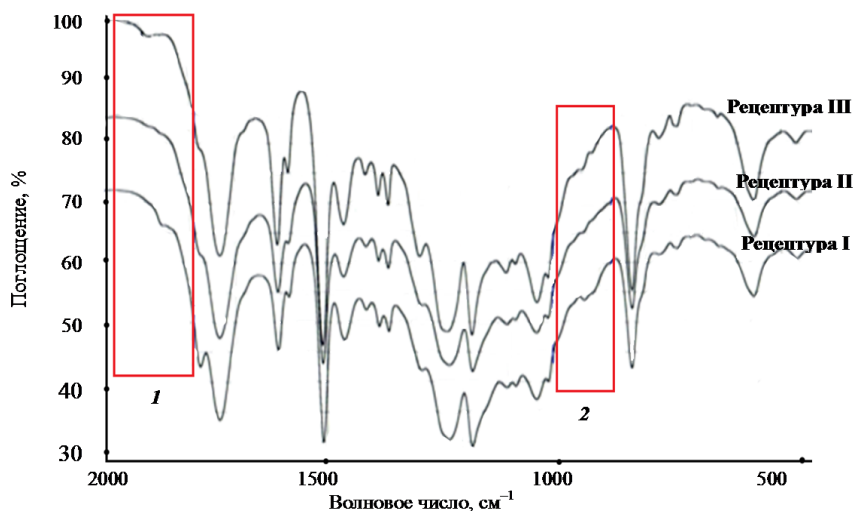


Рис. 6. ИК-спектры полимеризованных композитов, полученных по исследуемым рецептурам при температуре $150 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин

Fig. 6. IR spectra of polymerized composites obtained according to the formulations under study at a temperature of $150 \pm 5^\circ\text{C}$ for 20 min

В области 1, которая соответствует ангидридной группе, и области 2, соответствующей эпоксигруппе, практически отсутствуют полосы поглощения представленных групп, что свидетельствует о полноте протекания реакции полимеризации [Козлов и др., 2017].

Выводы. Таким образом, с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии были определены условия отверждения ($150\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин), а полнота полимеризации эпоксидного олигомера вторичными терпеноидными продуктами, с точки зрения химических процессов, доказана методом ИК-спектроскопии отсутствием полос поглощения, характерных для эпоксидных (915 см^{-1}) и ангидридных (1863 см^{-1}) групп. Проведенные исследования позволили адаптировать данный метод для использования его при определении полноты полимеризации эпоксидных олигомеров.

Библиографический список

Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М., 1983. 256 с.

Клюев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Израилев А.Е., Белый Д.И., Прокопчук Н.Р., Латышевич И.А., Гапанькова Е.И., Козлов Н.Г. Термоотверждаемые композиции на основе модифицированного терпеноидного сырья // Полимерные материалы и технологии. 2018. № 2. Т. 4. С. 91–96.

Латышевич И.А., Клюев А.Ю., Козлов Н.Г., Прокопчук Н.Р., Огородникова М.М. Получение, исследование состава и применение терпеноидномалеиновых аддуктов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2017. Вып. 221. С. 294–308.

Козлов Н.Г., Латышевич И.А., Лысенко Г.Н., Прокопчук Н.Р., Клюев А.Ю. Исследование полноты отверждения эпоксидных смол терпеноидномалеиновыми аддуктами методом ИК-спектроскопии // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2017): сб. техисов докладов Междунар. науч.-техн. конф. Гомель. 2017. С. 76.

Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: [справочные материалы]. М., 2012. 52 с.

References

Kardashov D.A., Petrova A.P. Polimernyye klei. Sozdaniye i primeneniye [Polymer adhesives. Creation and application]. M., 1983. 256 s. (In Russ.)

Klyuev A.Yu., Shlyashinsky R.G., Izrailev A.E., Bely D.I., Prokop-chuk N.R., Latyshevich I.A., Gapankova E.I., Kozlov N.G. Termootverzhdayemyye kompozitsii na osnove modifitsirovannogo terpenoidnogo syr'ya [Thermosetting compositions based

on modified terpenoid raw materials] // *Polimernyye materialy i tekhnologii*. 2018. No 2. Т. 4. С. 91–96. (In Russ.)

Latyshevich I.A., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Prokopchuk N.R., Ogorodnikova M.M. Polucheniye, issledovaniye sostava i primeneniye terpenoidnomaleinovykh adduktov [Preparation, study of the composition and use of terpenoid maleic adducts] // *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicheskoj Akademii*. 2017. Vyp. 221. S. 294-308. (In Russ.)

Kozlov N.G., Latyshevich I.A., Lysenko G.N., Prokopchuk N.R., Klyu-ev A.Yu. Issledovaniye polnoty otverzhdeniya epoksidnykh smol terpenoidnomaleinovymi adduktami metodom IK-spektroskopii [Study of the completeness of curing of epoxy resins by terpenoid-maleic adducts by IR spectroscopy] // *Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya «Polimernyye kompozity i tribologiya (Polikomtrib-2017)»*. *Sb. tezisev dokladov. Gomel'*. 2017. S. 76. (In Russ.)

Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. М., 2012. 52 s. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 11.11.2021

Латышев И.А., Гапанькова Е.И., Козлов Н.Г. Определение полноты полимеризации эпоксидных олигомеров // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 238. С. 203–214. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.203-214*

Представлены физико-химические методы для определения полноты полимеризации эпоксидных олигомеров. В качестве катализаторов отверждения выступают новые терпеноидные продукты. Изучен фазовый переход эпоксидных олигомеров из растворимого в полимеризованное состояние. Известно, эпоксидные олигомеры в полимеризованном состоянии имеют незначительное число сшивок, находящихся на достаточно большом расстоянии друг от друга, а также сегменты цепей между сшивками, обладающие некоторой подвижностью. Наличие гидроксильных групп в макромолекулах олигомера позволяет создавать композиты, характеризующиеся высокими адгезионными свойствами по отношению к разнообразным материалам. Метод ИК-спектроскопии используют для контроля качества полимеризованных композитов. Он позволяет определить изменение состава и полноту полимеризации. В ходе исследования установлено, что метод ИК-спектроскопии можно использовать для определения полноты полимеризации эпоксидного связующего вторичными терпеноидными продуктами. На зарегистрированных спектрах происходят изменения в области полос поглощения, принадлежащих ангидридным и эпоксигруппам. Данные полосы полностью исчезают, по сравнению с подобными полосами в спектрах

исходных компонентов связующего. В ИК-спектре композита обнаружены новые полосы поглощения, характерные для сложноэфирных групп – $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu^{\text{as}} \text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\nu^{\text{s}} \text{C}-\text{O}-\text{C}$. Соотношение интенсивностей полос поглощения ароматических колец в спектре композита и групп $-\text{CH}_3$ практически остается тем же самым, что и в спектре эпоксидного олигомера, что подтверждает неучастие этой части олигомера в процессе полимеризации. Проведенные исследования позволили адаптировать метод ИК-спектроскопии для определения полноты протекания реакции полимеризации эпоксидного олигомера вторичными терпеноидными продуктами.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, вторичные терпеноидные продукты, ИК-спектроскопия.

Latyshevich I.A., Napankova E.I., Kozlov N.G. Definition of polymerization completeness of epoxy oligomers. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2022, iss. 238, pp. 203–214 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.203-214

The article deals with physical and chemical methods that determine the polymerization completeness of epoxy oligomers. New terpenoid products are presented as curing catalysts. The phase transition of epoxy oligomers from soluble to polymerized state is studied. It is known that epoxy oligomers in polymerized state have a small number of cross-links located at a sufficiently large distance from each other, and chain segments between the cross-links have some mobility. The presence of hydroxyl groups in the oligomer macromolecules makes it possible to create composites characterized by high adhesion properties to a variety of materials. The IR spectroscopy method is used to control the quality of polymerized composites. It allows to determine the composition change and polymerization completeness. In the course of research it was found that the IR spectroscopy method can be used to determine the polymerization completeness of epoxy binder by secondary terpenoid products. On the registered spectra there are changes in the area of absorption bands belonging to anhydride and epoxy groups. These bands completely disappear in comparison with similar bands in the spectra of the original binder components. New absorption bands characteristic of ester groups – $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu^{\text{as}} \text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\nu^{\text{s}} \text{C}-\text{O}-\text{C}$ – were found in the IR spectrum of the composite. The intensity ratio of aromatics absorption bands in the spectrum of the composite, $-\text{CH}_3$ groups practically remains the same as in the spectrum of the epoxy oligomer, which confirms the non-participation of this oligomer part in the polymerization process. The conducted studies made it possible to adapt the method of IR spectroscopy to determine the polymerization reaction completeness of epoxy oligomer by secondary terpenoid products.

Key words: epoxy oligomers, secondary terpenoid products, IR spectroscopy.

ЛАТЫШЕВИЧ Ирина Александровна – научный сотрудник лаборатории мембранных процессов Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

LATYSHEVICH Iryna A. – researcher of the Laboratory of Membrane Processes. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry national academy of sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

ГАПАНЬКОВА Елена Игоревна – младший научный сотрудник лаборатории мембранных процессов Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: elenagapankova@gmail.com

HAPANKOVA Alena I. – junior researcher of the Laboratory of Membrane Processes. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry national academy of sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13 Minsk. Republic of Belarus. E-mail: elenagapankova@gmail.com

КОЗЛОВ Николай Гельевич – ведущий научный сотрудник лаборатории мембранных процессов Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», доктор химических наук.

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

KOZLOV Nikolay G. – DSc (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of Membrane Processes. Public scientific institution «Institute of Fiziko-organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13 Minsk. Republic of Belarus. E-mail: loc@ifoch.bas-net.by