

УДК 678.643

М.М.Братичак, Г.М.Страп, П.Бруждзяк, Й.Гапонюк

## СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОМЕРНИХ СУМІШЕЙ У ПРИСУТНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

Показано можливість формування полімерних плівок сітчастої будови на основі епоксидно-олігоестерних сумішей, що складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, олігоестеракрилату ТГМ-3, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 та феноло-формальдегідного олігомеру (ФФО), що містить у бокових відгалуженнях ненасичені метакрилатні фрагменти або пероксидні групи, та поліетиленполіаміну. Вивчено вплив співвідношення компонентів суміші, температури і тривалості процесу на вміст гель-фракції та твердість плівок за ступінчастого структурування: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім за нагрівання до 383, 403 або 423 К протягом 15, 30, 45, 60 та 75 хв. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено хімізм утворення тривимірної структури епоксидно-олігоестерних сумішей, що містять ФФО з реакційноздатними ненасиченими подвійними зв'язками або пероксидними групами.

*ВСТУП.* Суміші, до складу яких, крім епоксидної смоли, входять олігомери іншої природи, заслуговують на особливу увагу, оскільки, з одного боку, дають можливість здешевлювати виробу на основі епоксидів, а з іншого — покращують експлуатаційні властивості матеріалів на їх основі [1].

Найбільш простою в цьому плані є суміш, яка складається з епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3 [2]. Структурування суміші відбувається за кімнатної температури з використанням як затвердника поліетиленполіаміну. Незважаючи на покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі наведеної вище суміші, такі матеріали мають суттєвий недолік, який полягає в тому, що у процесі експлуатації полімерного виробу спостерігається “випотівання” олігоестеракрилату і тим самим погіршуються його властивості. Для усунення цього недоліку запропоновано, крім епоксидної смоли, олігоестеракрилату, додатково використовувати в сумішах пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 [3]. Формування тривимірної структури епоксидно-олігомерних сумішей за участю пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 проводять ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім — за нагрівання до 373 або 403 К протягом 15—75 хв.

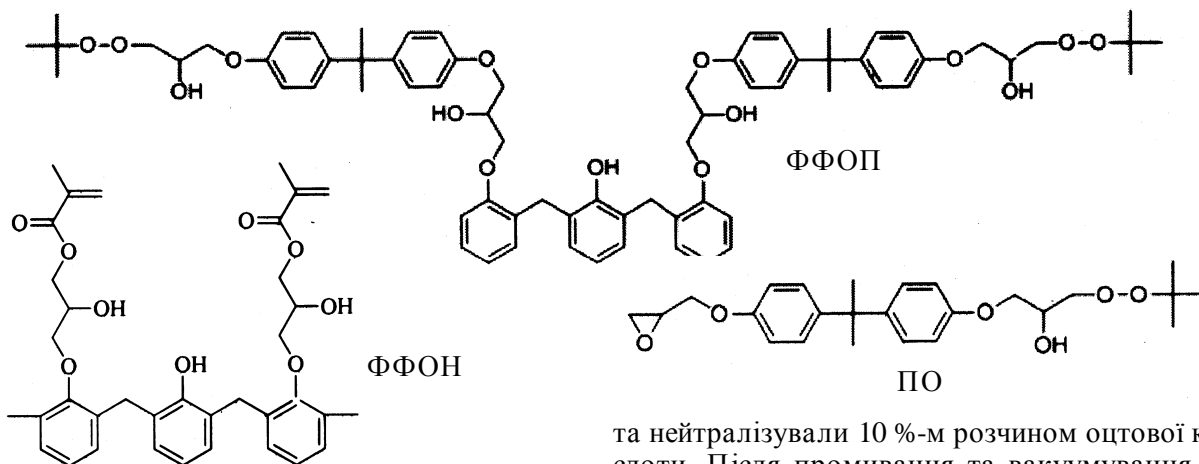
ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-20, яка містить вільну пероксидну і епоксидну групи, слугує компонентом суміші, в якій

хімічно зв'язані молекули немодифікованої епоксидної смоли ЕД-20 з молекулами олігоестеракрилату ТГМ-3 [4]. За кімнатної температури формування тривимірної структури відбувається внаслідок взаємодії епоксидних груп смоли ЕД-20 та її пероксидної похідної з молекулами поліетиленполіаміну з утворенням гідроксильних груп та збереження  $-O-O-$  зв'язків у пероксидній похідній. Нагрівання до 373 К і вище приводить до розкладу  $-O-O-$  зв'язків з утворенням вільних радикалів, які викликають прищеплення молекул олігоестеракрилату ТГМ-3 до зшитої структури на основі смоли ЕД-20 та її пероксидної похідної. Такі процеси приводять до збільшення гель-фракції та підвищення експлуатаційних властивостей виробів.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* У роботі вивчена можливість формування тривимірних полімерних сіток на основі епоксидно-олігомерних сумішей за участю феноло-формальдегідних олігомерів, які в бічних відгалуженнях містять вільні ненасичені метакрилатні фрагменти або пероксидні групи (схема).

Молекули ФФОН і ФФОП містять ненасичені подвійні і реакційноздатні пероксидні групи відповідно, які можуть приймати участь у процесі формування тривимірної сітки, що дасть можливість створювати плівки з різних за природою олігомерів.

Для отримання полімерних плівок на основі епоксидно-олігомерних сумішей, крім поданих вище ФФОН або ФФОП, використовували епок-



сидну діанову смолу марки ЕД-20 з молекулярною масою ( $M_n$ ) 350 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 20.0 % і пероксидну похідну епоксидної смоли марки ЕД-24 (ПО) (схема) та промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3 з  $M_n$  280 г/моль. Затвердником епокси-олігомерних сумішей був поліетиленполіамін.

ПО синтезували за методом роботи [5] і для нього знайдено:  $M_n$  420 г/моль, е.ч. 9.0 % і активний кисень ( $[O_{акт}]$ ) 2.9 %.

ФФОН синтезували, виходячи із ФФО новолачного типу і гліцидилметакрилату за методом робіт [6, 7]. Для нього знайдено:  $M_n$  640 г/моль. Метакрилатні фрагменти в ФФОН доведені присутністю в ІЧ-спектрі смуг поглинання при 1296, 1630 і 1712  $см^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням так званої естерної смуги, подвійному ненасиченому зв'язку та карбонільній групі в естерах відповідно.

Вихідний ФФО новолачного типу, який використовували для синтезу ФФОН та ФФОП, отримували за методом роботи [8].

ФФОП синтезували за розробленою нами методикою, змішуючи 50 г ФФО, розчиненого в 100 мл ізопропілового спирту, 10.4 г КОН, розчиненого у 40 мл спирту, та 111.64 г ПО — у 150 мл ізопропілового спирту. Реакційну масу перемішували при 323 К впродовж 6 год, охолоджували, додавали 500 мл толуолу

та нейтралізували 10 %-м розчином оцтової кислоти. Після промивання та вакуумування за 320 К і залишковому тиску 2—3 мм рт.ст. отримано 136.8 г ФФОП з  $M_n$  750 г/моль та вмістом  $[O_{акт}]$  1.2 %.

Епокси-олігомерні суміші, склад яких поданий у табл. 1, готували перемішуванням за кімнатної температури компонентів суміші до отримання однорідної суміші. До утвореної суміші при перемішуванні додавали поліетиленполіамін (ПЕПА). Суміші наливом наносили на попередньо знежирені скляні пластинки і проводили ступінчасте структурування, спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім — при нагріванні (383, 403 або 423 К) протягом 15, 30, 45, 60 та 75 хв.

Контроль за структурними змінами здійснювали визначенням вмісту гель-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета при екстракції

Т а б л и ц я 1  
Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту в суміші, % мас.								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Смола ЕД-20	66.7	61.5	57.1	53.3	61.5	81.8	72.7	63.6	72.7
ТГМ-3	8.3	7.7	7.2	6.7	7.7	9.1	9.1	9.1	9.1
ПО	16.7	15.4	14.3	13.3	15.4	—	—	—	—
ФФОН	8.3	15.4	21.4	26.7	—	—	—	—	—
ФФОП	—	—	—	—	—	9.1	18.2	27.3	—
ФФО	—	—	—	—	15.4	—	—	—	18.2
ПЕПА	10.8	10.0	9.3	8.7	10.0	14.5	12.7	11.4	12.7

П р и м і т к и. ПЕПА розраховували, виходячи із співвідношення 20 г епоксидних груп : 14 % мас. ПЕПА; ЕД-20 — промислова епоксидна смола з  $M_n$  340 г/моль і е.ч. 20.1 %,  $M_n$  олігоестеракрилату ТГМ-3 становить 280 г/моль.

Т а б л и ц я 2

**Залежність вмісту гель-фракції (Г, %) та твердості плівок (Т, відн.од.) від складу суміші, температури і тривалості структурування**

Т, К	Номер суміші	Значення величин Г і Т за час структурування, хв											
		24 год ( $T_{\text{кімн}}$ )		15		30		45		60		75	
		Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т
383	II	74.0	0.35	79.5	0.50	81.4	0.70	87.0	0.76	87.2	0.81	88.2	0.83
	V	64.0	0.06	77.2	0.15	81.3	0.45	83.1	0.65	84.0	0.68	84.2	0.71
403	I	75.5	0.55	80.1	0.68	83.2	0.72	88.1	0.74	88.3	0.81	91.4	0.82
	II	74.0	0.35	79.8	0.51	83.2	0.74	86.9	0.82	87.4	0.83	88.5	0.84
	III	64.9	0.34	71.5	0.48	73.1	0.64	79.8	0.72	84.1	0.81	85.3	0.82
	IV	64.1	0.28	70.6	0.47	72.9	0.51	79.0	0.69	79.2	0.75	79.6	0.82
	V	64.0	0.06	77.2	0.18	82.0	0.55	85.1	0.59	86.2	0.69	87.0	0.77
423	II	74.0	0.35	84.2	0.79	88.2	0.82	89.3	0.84	91.1	0.86	91.5	0.86
	V	64.0	0.06	80.2	0.59	85.3	0.76	86.2	0.80	88.4	0.80	90.3	0.82

П р и м і т к и. Т — твердість плівок за маятниковим приладом М-3 при кімнатній температурі.

їх ацетоном протягом 12 год, визначенням твердості полімерних плівок на маятниковому приладі М-3 за кімнатної температури, а також ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Thermo Electron Corporation-Nicolet 8700 у спектроскопічній лабораторії кафедри фізичної хімії Гданського технічного університету. Апарат оснащений приставкою Specac Golden Gate, що містила діамантовий кристал АТР. Епокси-олігомерні суміші наносили тонким шаром на пластинку із КВr за допомогою механічного пристрою і знімали ІЧ-спектр. Пластинки з плівкою поміщали в екзикатор, витримували 24 год за кімнатної температури і знімали наступний спектр. Тоді проводили нагрівання до 383 К (30 хв) і знімали спектр, а далі — до 403 К (30 хв) і 423 К (30 хв).

З табл. 1 видно, що епокси-олігомерні суміші містять різну кількість вихідних компонентів, в тому числі, ФФОН і ФФОП. Крім цього, суміші, в склад яких входять ФФОН (суміші I–IV), містять ПО. Для порівняння вивчена суміш, яка замість ФФОН у своєму складі мала вихідний ФФО (суміш V). У випадку епокси-олігомерних сумішей на основі ФФОП — олігомер ПО не використовували (суміші VI–VIII). Для порівняння також була вивчена суміш, яка не містила ФФОП, а вихідний ФФО (суміш IX).

Результати, отримані внаслідок структурування епокси-олігомерних сумішей за участю ФФОН, наведені в табл. 2. Їх аналіз свідчить про те, що вміст гель-фракції у зразках та твердість полімерних плівок залежать від складу суміші, температури та тривалості структурування. Епокси-олігомерні суміші, які містять ФФОН, вже за кімнатної температури утворюють плівки, що значно перевищують твердість полімерних плівок, у склад яких замість ФФОН входить вихідний ФФО (суміші I–V). Це свідчить про те, що вихідний ФФО за кімнатної температури не здатний взаємодіяти з компонентами епокси-олігомерної суміші. Нагрівання плівок до 383 К і вище сприяє формуванню тривимірних сіток як для сумішей, що містять ФФОН (суміші I–IV), так і для вихідного ФФО (суміш V). Це дає можливість зробити припущення, що при нагріванні відбуваються реакції, які приводять до утворення зшитих структур. У випадку суміші V це реакція фенольних груп ФФО з епоксидними групами смоли ЕД-20 та олігомеру ПО. Крім того, у такій суміші за нагрівання можлива реакція розкладу пероксидних груп в ПО з утворенням вільних радикалів, які ініціюють полімеризацію за подвійними зв'язками в молекулі ТГМ-3. У випадку епокси-олігомерних сумішей, що містять ФФОН (суміші I–IV), вже за кім-

натної температури внаслідок часткового розкладу  $-O-O-$  зв'язків у молекулі ПО можлива кополімеризація між молекулами ТГМ та ФФОН, які містять у своїй структурі вільні ненасичені подвійні зв'язки. Підвищення температури до 383 К і вище прискорює реакцію розкладу  $-O-O-$  зв'язків у молекулі ПО, що приводить до збільшення швидкості реакції кополімеризації між молекулами ФФОН і ТГМ-3. Варто також відмітити, що ПО як джерело вільних радикалів, внаслідок вільної епоксидної групи, вже за кімнатної температури увійшов у зшити за допомогою ПЕПА структуру на основі епоксидної смоли ЕД-20. Тому розклад пероксидних груп ПО, який знаходиться в уже зшитій структурі з ЕД-20, приводить до прищепленої кополімеризації молекул ФФОН і ТГМ до тривимірної структури на основі епоксидної смоли ЕД-20 і ПО.

Такі реакції, як видно з табл. 2, приводять до збільшення гель-фракції у зразках та підвищення твердості полімерних плівок.

Збільшення кількості ФФОН у епокси-олігомерній суміші приводить до зменшення як твердості полімерної плівки, так і вмісту гель-фракції зразків, структурованих за кімнатної температури, але практично не впливає на вищезазначені показники, отримані при нагріванні впродовж 75 хв. Підвищення температури процесу структурування практично не впливає на вміст гель-фракції та твердість утворених плівок. Це вказує на те, що основний вклад в утворення полімерних сіток в сумішах, що містять ФФОН (I–IV), вносять реакції, які відбуваються між епоксидними групами молекул ЕД-20 і ПО з амініними групами ПЕПА, та кополімеризації між молекулами ФФОН і ТГМ-3 внаслідок розкладу пероксидного зв'язку в молекулі ПО.

Для підтвердження наведеного вище припущення щодо хімізму процесу утворення полімерних сіток на основі епокси-олігомерних сумішей, що містять ФФОН, були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження. Для досліджень були вибрані суміш III, яка містила ФФОН, та V, в склад якої входив вихідний ФФО (табл. 1).

Контроль за структурними змінами про-

дили за смугами поглинання:  $920\text{ см}^{-1}$ , яка відповідала валентним коливанням епоксидного кільця;  $3440\text{ см}^{-1}$  — валентним коливанням гідроксильної групи;  $865\text{ см}^{-1}$  — валентним коливанням аліфатичного скелету  $C(C_3)O$ , який відповідає  $(CH_3)_3CO$ -групі в пероксидному фрагменті, та  $1712\text{ см}^{-1}$ , що відноситься до коливань карбонільної групи в естерах  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот. Встановлено, що ІЧ-спектри сумішей II і V, зняті після приготування суміші, після витримки за кімнатної температури впродовж 24 год і після нагрівання не є ідентичними.

Як свідчать результати, подані на рис. 1, у вихідній полімерній суміші при  $920\text{ см}^{-1}$  знайдена достатньо інтенсивна смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця в смолі ЕД-20 і олігомері ПО. Витримання суміші протягом 24 год за кімнатної тем-

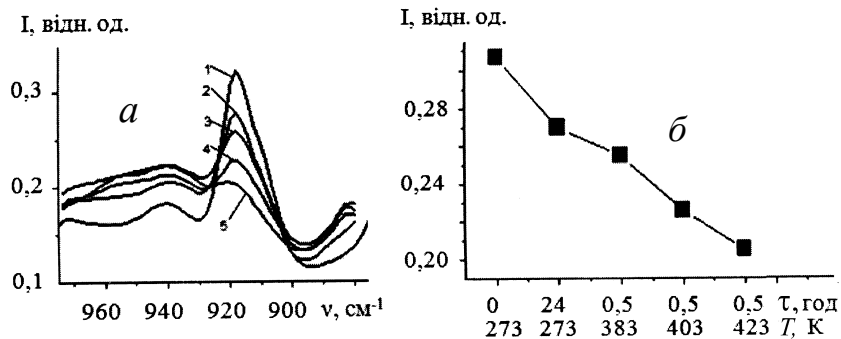


Рис. 1. Інтенсивність смуги поглинання (а) та зміна її інтенсивності (б) при  $920\text{ см}^{-1}$  у суміші II після приготування полімерної суміші (1), витримки за кімнатної температури впродовж 24 год (2) та при нагріванні впродовж 30 хв при 383 (3), 403 (4) і 423 К (5).

ператури та подальше нагрівання приводить до практичного зникнення такої групи. Це вказує на те, що епоксидні групи смоли ЕД-20 і олігомеру ПО за цих умов взаємодіють з молекулами-затвердниками ПЕПА з утворенням гідроксильних груп (рис. 2).

Аналогічні результати отримані при вивченні структурування суміші V.

Про участь у процесах формування плівок тривимірної будови молекули олігоестеракрилату ТГМ-3 і ФФОН (суміш II) та олігоестеракрилату ТГМ-3 (суміш V) свідчить зменшення інтенсивності смуги коливання карбонільної групи в естерних фрагментах ненасичених кислот (рис. 3). З рисунку знаходимо, що у суміші II вже за кімнатної температури внаслідок частково-

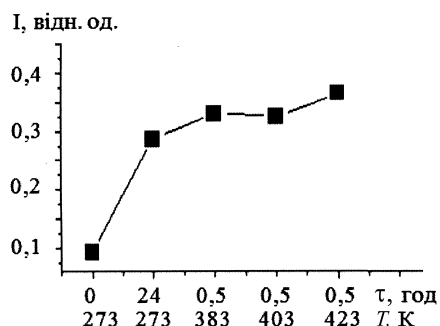


Рис. 2. Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп при  $3440\text{ см}^{-1}$  у суміші II в процесі структурування.

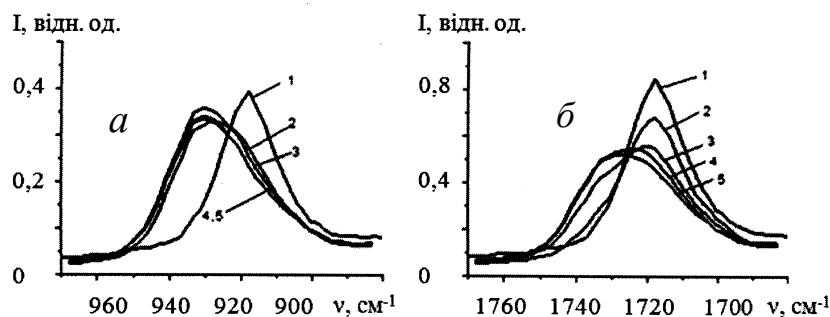


Рис. 3. Інтенсивність смуги поглинання карбонільної групи в молекулі ТГМ-3 у сумішах II (а) і V (б) після приготування полімерної суміші (1); витримки за кімнатної температури впродовж 24 год (2); нагріванні протягом 30 хв при 383 (3), 403 (4) і 423 К (5).

го розкладу молекул ПО відбувається полімеризація за подвійними зв'язками як у молекул ФФОН, так і ТГМ-3. Про це свідчить як зменшення інтенсивності смуги поглинання при  $1720\text{ см}^{-1}$ , так і її зміщення в область  $1730\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням карбонільної групи в естерах насичених кислот ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ). У суміші V, яка не містить молекул ФФОН, таке зміщення спостерігається (рис. 3, б) тільки при нагріванні до температури 383 К і вище.

Про можливість часткового розкладу пероксидних груп в олігомері ПО за кімнатної температури свідчать результати, подані на рис. 4.

Проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження підтверджують наведені вище міркування про

те, що в процесі формування тривимірних структур на основі епоксидно-олігомерних сумішей, які містять ФФОН, приймають участь усі компоненти вихідної суміші.

Результати формування зшитих структур за участю ФФОН (суміші VI–IX) (табл. 1) подані в табл. 3. З наведених даних видно, що плівки, утворені із сумішшю VI–IX за кімнатної температури впродовж 24 год, мають твердість, рівну “нулю”. Це зумовлено тим, що вони при таких умовах є липкими, незважаючи на те, що має місце утворення тривимірних структур. Причому збільшення кількості ФФОН у суміші приводить до зменшення гел-фракції (суміші VI–VIII). Збільшення тривалості процесу структурування приводить як до збільшення нерозчинних продуктів, так і їх твердості. Підвищення температури реакції формування тривимірних структур на основі епоксидно-олігомерних сумішей приводить до незначного підвищення гел-фракції і твердості плівок. У випадку суміші, яка замість ФФОН містила вихідний немодифікований ФФО (суміш IX), незважаючи на незначне утворення продуктів тривимірної будови, твердість плівок на їх

основі залишалася рівна “нулю”. Такі результати відрізняються від даних, отриманих для суміші V (табл. 2), яка, крім ФФО, містила ПО, здатний при нагріванні розкладатися з утворенням вільних радикалів, які викликають по-

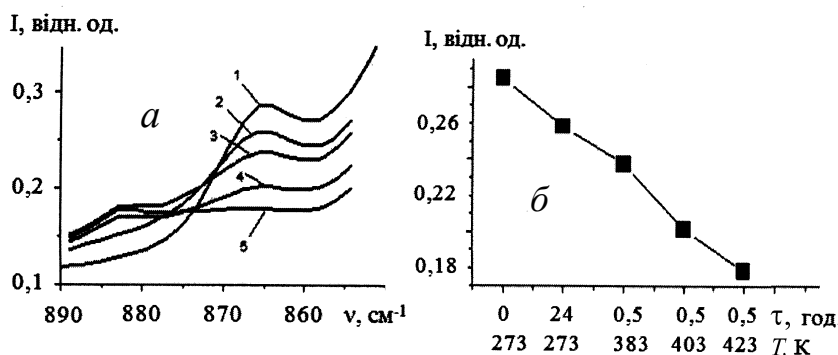


Рис. 4. Інтенсивність смуги поглинання (а) та зміна її інтенсивності (б) при  $865\text{ см}^{-1}$  у суміші II після приготування полімерної суміші (1); витримки за кімнатної температури впродовж 24 год (2); нагріванні протягом 30 хв при 383 (3), 403 (4) і 423 К (5).

Т а б л и ц я 3

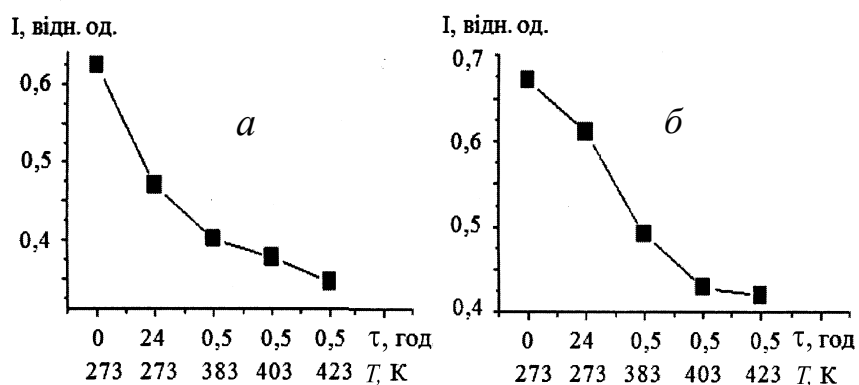
Залежність вмісту гель-фракції ( $\Gamma$ , %) та твердості плівок ( $T$ , відн.од.) від складу суміші, температури і тривалості структуривання

$T, K$	Номер суміші	Значення величин $\Gamma$ і $T$ за час структуривання, хв											
		24 год ( $T_{\text{кімн}}$ )		15		30		45		60		75	
		$\Gamma$	$T$	$\Gamma$	$T$	$\Gamma$	$T$	$\Gamma$	$T$	$\Gamma$	$T$	$\Gamma$	$T$
383	VI	75.5	0	82.8	0.41	83.8	0.43	83.9	0.45	84.8	0.57	87.5	0.73
	VII	65.4	0	70.8	0.103	75.2	0.20	76.0	0.28	79.2	0.30	81.4	0.63
	VIII	41.9	0	65.9	0.09	66.9	0.14	67.5	0.16	68.3	0.25	73.0	0.37
	IX	50.1	0	50.5	0	51.3	0	52.2	0	54.7	0	56.8	0
403	VI	75.5	0	82.9	0.49	84.4	0.50	85.1	0.55	86.2	0.71	87.9	0.76
	VII	65.4	0	74.5	0.25	76.9	0.38	78.3	0.47	79.9	0.73	83.3	0.75
	VIII	41.9	0	69.4	0.12	72.2	0.18	74.4	0.28	76.6	0.45	78.6	0.66
	IX	50.1	0	11.8	0	5.28	0	59.5	0	61.76	0	63.0	0
423	VI	75.5	0	82.8	0.52	84.3	0.59	85.2	0.67	86.3	0.71	91.1	0.77
	VII	65.4	0	73.5	0.40	77.7	0.64	80.0	0.75	82.1	0.78	84.3	0.83
	VIII	41.9	0	73.5	0.15	74.2	0.19	80.4	0.30	82.0	0.61	84.0	0.74
	IX	50.1	0	58.8	0	60.1	0	62.1	0	64.23	0	65.3	0

П р и м і т к и.  $T$  — твердість плівок за маятниковим приладом М-3 при кімнатній температурі.

лімеризацію молекул ТГМ-3.

Як і у випадку епоксидно-олігомерної суміші, що містила ФФОН (суміш II), суміш VII була використана для ІЧ-спектроскопічних досліджень. Для цього застосовували методику, описану вище. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що в процесі структуривання зменшується інтенсивність смуги поглинання при  $920\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця та збільшується інтенсивність при  $3440\text{ см}^{-1}$ , характерна для валентних коливань гідроксильної групи. Це вказує на те, що при структуриванні, як і у випадку суміші II, що містить ФФОН, відбуваються процеси із розкриттям епоксидного кільця і утворенням гідроксильних груп. Крім цього, за кімнатної температури має місце частковий розклад пероксидних груп у молекулі ФФОН з утворенням вільних радикалів та полімеризація молекул ТГМ-3, про це

Рис. 5. Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних коливань пероксидної групи при  $865\text{ см}^{-1}$  у ФФОН (а) та карбонільної групи в молекулі ТГМ-3 при  $1720\text{ см}^{-1}$  (б) у суміші VII у процесі структуривання.

свідчить зменшення інтенсивності смуги поглинання при  $865\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням  $-\text{O}-\text{O}-$  зв'язку в молекулі ФФОН (рис. 5,а) та при  $1720\text{ см}^{-1}$ , яка характерна для подвійного зв'язку в молекулі ТГМ-3 (рис. 5,б). Підвищення як температури, так і тривалості процесу структуривання приводить до зменшення інтенсивності цих смуг (рис. 5). Наслідком таких змін є збільшення кількості



нерозчинних продуктів та підвищення твердості утворених плівок (табл. 3).

З отриманих результатів можна зробити висновок, що при структуруванні сумішей, в склад яких входить ФФОП, формування продуктів тривимірної структури відбувається окремо внаслідок взаємодії молекул ПЕПА з молекулами епоксидної смоли ЕД-20 і розкладу пероксидних груп у молекулі ФФОП та полімеризації молекул олігоестеракрилату ТГМ-3. Зшиті молекули смоли ЕД-20 хімічно не зв'язані зі зшитим кополімером на основі молекул ФФОП і ТГМ-3. Одержана структура, на відміну від продукту, утвореного за участю суміші, що містила ФФОН, є неоднорідною і містить дві різні сітки.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що ФФО, які у бічних відгалуженнях містять ненасичені метакрилові фрагменти або пероксидні групи, можуть знайти застосування як активні добавки до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. У випадку використання ФФО з бічними метакрилатними фрагментами утворюється просторовозшита структура, в якій модифікований феноло-формальдегідний олігомер входить у структуру зшитої діанової епоксидної смоли ЕД-20. У випадку використання феноло-формальдегідного олігомеру з пероксидними групами утворюється так звана "сітка в сітці", тобто формується окремо зшита структура на основі епоксидної смоли ЕД-20 та сітка, що виникла внаслідок радикальної тривимірної кополімеризації між молекулами олігоестеракрилату ТГМ-3 та модифікованого ФФО.

**РЕЗЮМЕ.** Изучено структурирование при комнатной температуре и при нагревании до 383, 403 или 423 К в течение 15, 30, 45, 60 и 75 мин эпоксидно-олигоэфирных смесей, состоящих из промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, олигоэфиракрилата ТГМ-3, пероксидной производной эпоксидной смолы ЭД-

24 и феноло-формальдегидного олигомера, содержащего ненасыщенные метакрилатные фрагменты или пероксидные группы в присутствии полиэтиленполиамин. Установлено влияние состава смеси, температуры и продолжительности структурирования на содержание гель-фракции в образцах и твердость полимерных пленок. С помощью ИК-спектроскопии подтвержден химизм образования пространственно сшитых структур таких эпоксидно-олигоэфирных смесей.

**SUMMARY.** Cross-linking of epoxy oligomeric mixtures consisting of industrial epoxy resin ED-20, oligoetheracrylate TGM-3, peroxide derivative of epoxy resin ED-24 and phenol-formaldehyde oligomer with unsaturated methacrylate fragments or peroxide groups was studied in the presence of polyethylenepolyamine at room temperature and heated to 383, 403 or 423 K for 15, 30, 45, 60 and 75 minute. The influence of mixture composition, temperature and cross-linking time on the content of gel fraction in the samples and the hardness of the polymer films was established. Using IR spectroscopy the formation of spatial structures of cross-linked epoxy oligomeric mixtures was confirmed.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Zhylytsya S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V. // Chemistry and Chem. Technology. -2011. -5, № 1. -P. 49—54.
2. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 6. -С. 124—127.
3. Червінський Т.І., Братичак М.М., Гагін М.Б. та ін. // Хімія і інженерія екологічна. -2004. -11, № 11. -С. 1225—1231.
4. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 7. -С. 58—63.
5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Там же. -2005. -71, № 5. -С. 50—54.
6. Братичак М. М., Стрп Г. М., Астахова О. Т. // Доп. НАН України. -2013. -№ 4. -С. 104—109.
7. Bratychak M., Strap G., Astakhova O., Shyshchak O. // Chemistry and Chem. Technology. -2013. -7, № 2. -P. 173—184.
8. Торонцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. -Л.: Химия, 1972. -С. 247.

Національний університет "Львівська політехніка"  
Гданський університет технологій, Польща

Надійшла 24.09.2013