

## КІНЕТИКА ТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИАМІННИХ СИСТЕМ, ДОПОВАНИХ LiClO<sub>4</sub>

Л. К. Матковська<sup>1</sup>, В. Л. Демченко<sup>1</sup>, О. К. Матковська<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе 48, Київ 02160, Україна

<sup>2</sup>ПВНЗ «Київський медичний університет», вул. Бориспільська 2, Київ 02099, Україна  
Email: dvaleriy@ukr.net

Кінетичні методи аналізу процесу тверднення термореактивних полімерних систем є важливим напрямом контролю умов формування для забезпечення в'язкості, що залежить від температури й хімічного складу композиту. Реакції тверднення визначають морфологію та структуру системи, що впливає на властивості кінцевого матеріалу. У цій роботі проаналізовано процес тверднення полімерних композитів на основі епоксидного олігомера – дигліцидилового етеру поліетиленгліколю (ДЕГ), поліетиленполіамінного твердника (ПЕПА) та солі перхлорату літію LiClO<sub>4</sub>. Досліджено вихідні компоненти, суміш складу ДЕГ/ПЕПА, а також доповану сіллю систему ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4</sub>. Методами ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням і реологічного аналізу в динамічному режимі встановлено умови тверднення систем. Зокрема проаналізовано часові залежності концентрації епоксидних груп у системі ДЕГ/ПЕПА, розраховані при використанні співвідношень інтегральної інтенсивності, які було отримано під час аналізу даних ІЧ-спектроскопії. Для вивчення процесу тверднення при підвищеній сегментальній рухливості реагуючих макромолекул реокінетичні вимірювання проводили за температури 50 °С. Аналіз характеру зміни модулів пружності та в'язкості в часі дозволив оцінити час гелеутворення для вихідної та допованої систем. Проаналізовано відмінності в ІЧ-спектрах для обох систем до моменту утворення тривимірної структури та в точці гелеутворення, а також ІЧ-спектри цих систем після реакції тверднення. Увагу приділено характеру впливу допанта на процес тверднення та його стан у суміші/композиті складу ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4</sub>. Перхлорат літію LiClO<sub>4</sub> є ефективним каталізатором амінолізу оксиранового кільця, що пояснює пришвидшення реакції тверднення системи за присутності солі.

**Ключові слова:** ІЧ-спектроскопія, реологічний аналіз, перхлорат літію, епоксиамінна система.

*ВСТУП.* Термореактивні смоли є великою групою комерційно цінних продуктів, які використовують у різних галузях: поверхневі покриття, клеї, текстильні оздоблювальні агенти, матриці для композитних матеріалів тощо [1–4], і які набувають дедалі ширшого застосування в промисловості [5].

Першочерговою особливістю термореактивних смол є те, що під час оброблення вони проходять процес, який називається твердненням, під час якого смоли незворотно змінюються від в'язких рідин до жорстких і сильно зшитих полімерних твердих тіл [5]. Під час формування структури термореактивних полімерних систем у процесі полімеризації зміна фізичних параметрів зазвичай має монотонний характер. Зростання вмісту однієї зі складових в об'ємі полімера, що формується, призводить до послідовної зміни значень кінетичних параметрів (наприклад, константи швидкості реакції, часу гелеутворення і т. і.) [6].

Кінетичні методи аналізу є важливим напрямом досліджень, оскільки як і в інших термореактивних матеріалах, тверднення епоксидних смол потребує ретельного контролю умов формування для забезпечення в'язкості, яка залежить від температури й хімічного складу композиту [7]. Хімічні реакції, які відбуваються під час тверднення, визначають морфологію та структуру смоли, що своєю чергою позначається на властивостях кінцевого матеріалу [8]. Безперервний перехід смоли від рідкого мономера з низькою в'язкістю до твердого полімера впливає на усадження, пористість, залишкові напруги та визначає остаточні механічні характеристики продукту [7]. Можливість оброблення термореактивних композитів залежить від

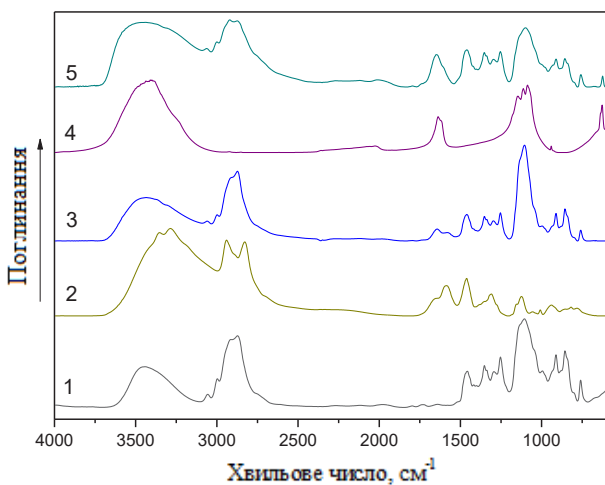
взаємодії складників термореактивного матеріалу та впливу цієї взаємодії на процес тверднення [5]. Для вибору відповідних умов успішно застосовують процедури оптимізації та контролю, що базуються на знанні фундаментальних явищ і моделюванні кінетики тверднення [5, 7].

Метою цієї роботи є дослідження параметрів тверднення полімерної матриці на основі аліфатичного епоксидного олігомера та поліетиленполіамінного твердника, допованої сіллю перхлорату літію.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Для дослідження використовували епоксидний олігомер – дигліцидиловий етер поліетиленгліколю (ДЕГ) і сіль перхлорат літію ( $\text{LiClO}_4$ ), які попередньо сушили за температури  $80\text{ }^\circ\text{C}$  у вакуумі протягом доби. Після висушування сіль розчиняли в олігомері ДЕГ. Отримували розчини ДЕГ– $\text{LiClO}_4$  зі вмістом солі 0 та 10 м. ч. (масових частин) на 100 % полімерної матриці. Як твердник використано поліетиленполіамін (ПЕПА), вміст якого становив 10 %.

ІЧ-спектроскопічні дослідження виконували на спектрометрі з Фур'є-перетворенням «Тензор-37» виробництва «Брукер Оптік» у діапазоні хвильових чисел ( $600\text{--}4000$ )  $\text{cm}^{-1}$  із роздільною здатністю  $4\text{ cm}^{-1}$ . Відповідно до паспорта приладу відносна похибка результатів вимірювання становить  $<2\%$ .

Реологічні властивості композитних сумішей досліджували в динамічному режимі, використовуючи реометр AR2000ex (TA Instruments), між паралельними площинами діаметром 30 мм та проміжком 0,5 мм. Реальний ( $G'$ ) та уявний ( $G''$ ) модулі вимірювали як функцію часу (залежно від в'язкості зразка) за  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рис. 1.** ІЧ-спектри сполук ДЕГ (1) і ПЕПА (2), суміші складу ДЕГ/ПЕПА (3), солі  $\text{LiClO}_4$  (4) та суміші складу ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  (5)

**Fig. 1.** IR spectra of DEG (1) and PEPA (2), a mixture of DEG/PEPA (3),  $\text{LiClO}_4$  salt (4) and a mixture of DEG/PEPA/ $\text{LiClO}_4$  (5).

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри сполук ДЕГ, ПЕПА та  $\text{LiClO}_4$ , а також сумішей складу ДЕГ/ПЕПА (співвідношення 90/10 %, відповідно) і ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  (співвідношення 10 м.ч. солі до 100 % матриці), отримані безпосередньо після приготування сумішей.

Смути поглинання  $\text{LiClO}_4$  інтерпретовано згідно з роботами [9, 10], а смуги поглинання ДЕГ і ПЕПА – з роботами [11–13]. Сіль перхлорату літію характеризується смугами поглинання в області 3100–3600  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням  $-\text{OH}$ -груп; смуга при 1637  $\text{cm}^{-1}$  є характерною для солі  $\text{LiClO}_4$ . В ІЧ-спектрах  $\text{ClO}_4^-$ -групам відповідають смуги коливання при 1086, 1113, 1146  $\text{cm}^{-1}$  та 941  $\text{cm}^{-1}$ , які відносять до валентних асиметричних та валентних симетричних коливань відповідно, а пік при 627  $\text{cm}^{-1}$  характеризує не зв'язаний з  $\text{Li}^+$  аніон (рис. 1, спектр 4).

Смути коливання індивідуальної сполуки ДЕГ (рис.1, спектр 1) при 3057, 1254, 912 та 856  $\text{cm}^{-1}$  властиві валентним коливанням епоксидних  $\text{C}-\text{H}$ -груп, валентним симетричним коливанням епоксидних груп, валентним асиметричним коливанням  $\text{C}-\text{O}$  та  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  епоксидних груп відповідно. Смути при 2914 та 2872  $\text{cm}^{-1}$  відповідають асиметричним і симетричним коливанням груп  $-\text{CH}-$  та  $-\text{CH}_2-$ , а 1457 і 1352  $\text{cm}^{-1}$  характеризують деформаційні коливання зазначених груп. Смуга з частотою 1105  $\text{cm}^{-1}$  характеризує валентні коливання групи  $\text{C}-\text{O}$ , а 760  $\text{cm}^{-1}$  – деформаційні коливання групи  $-\text{CH}_2-$ .

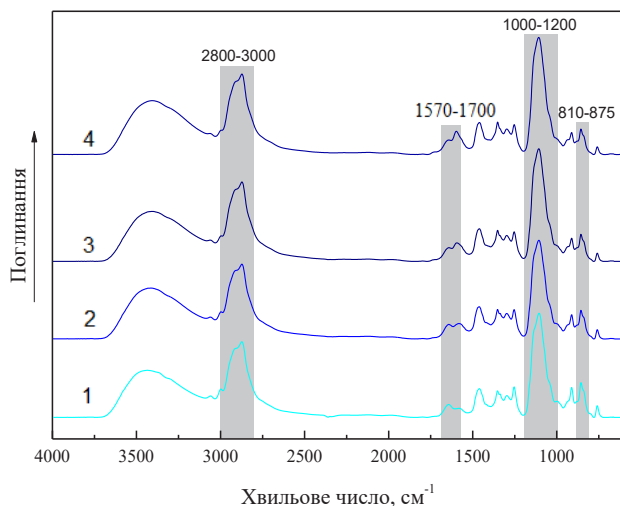
ІЧ-спектр поліетиленполіаміну (рис. 1, спектр 2) характеризує групи  $\text{NH}_2$  та  $\text{NH}$ , яким відповідають валентні асиметричні 3352  $\text{cm}^{-1}$ , симетричні 3287  $\text{cm}^{-1}$  та деформаційні 1641 і 1585  $\text{cm}^{-1}$  смуги коливань. Смути при 2941  $\text{cm}^{-1}$  і 2827  $\text{cm}^{-1}$  відносять, відповідно, до валентних асиметричних та валентних симетричних коливань групи  $-\text{CH}_2-$ . При 1462 і 1310  $\text{cm}^{-1}$  проявляються деформаційні коливання групи  $-\text{CH}_2-$ . Смуга з частотою 1124  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -групи.

Характер розподілу смуг коливання в системах ДЕГ/ПЕПА та ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  показує, що криві цих сумішей являють собою суперпозицію ІЧ-спектрів вихідних компонентів.

Слід зазначити, що в ІЧ-спектрі суміші ДЕГ/ПЕПА (рис. 1, спектр 3) містяться дві смуги поглинання в області 1570–1700  $\text{cm}^{-1}$ , що пов'язано з деформаційними коливаннями як первинних, так і вторинних амінів груп. Натомість ІЧ-спектр ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  (рис. 1, спектр 5) у цій області характеризується наявністю однієї широкої смуги

поглинання при  $1637\text{ cm}^{-1}$  внаслідок перекривання смуг поглинання амінних груп і коливань, пов'язаних із недисоційованим станом  $\text{LiClO}_4$ .

Відомо, що процес тверднення епоксидних смол є автокаталітичним [14–16]. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що за кімнатної температури відбувається аміноліз епоксидних груп ДЕГ за присутності твердника ПЕПА. На рис. 2 представлено ІЧ-спектри зразка ДЕГ/ПЕПА, витриманого за кімнатної температури й різного часу реакції.



**Рис. 2.** ІЧ-спектри суміші ДЕГ/ПЕПА (1) після 20 (2), 60 (3) і 90 (4) хв витримування

**Fig. 2.** IR spectra of DEG/PEPA mixture (1) after 20 (2), 60 (3) і 90 (4) min.

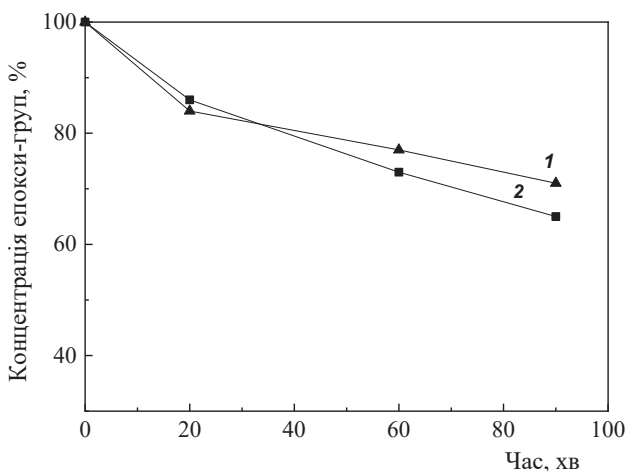
Область деформаційних коливань груп NH первинних і вторинних амінних груп ( $1570\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ) зазнає найбільшої зміни, що пов'язано зі зміною співвідношення первинних аміногруп до вторинних у результаті реакції тверднення з утворенням відповідно або вторинних, або третинних аміногруп. Слід відзначити, що зі збільшен-

ням часу реакції смуга поглинання OH-груп зсувається в область коротких хвиль, що пов'язано з появою вільних гідроксильних груп, які утворюються в процесі розкриття епоксидних циклів.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії, за тривалості тверднення 90 хв у системі ДЕГ/ПЕПА залишається значна кількість непрореагованих епоксидних груп. Далі смуги в ІЧ-спектрах, що характеризують поглинання епоксидного циклу, повинні зникати паралельно з відповідним збільшенням інтегральної інтенсивності смуг поглинання, наприклад, зв'язків C–O, C–N і  $\text{CH}_2$ . Тому для вивчення кінетики тверднення зразка ДЕГ/ПЕПА за кімнатної температури методом ІЧ-спектроскопії було проаналізовано такі валентні коливання: смуга при  $856\text{ cm}^{-1}$ , характерна для зв'язків C–O–C епоксидного циклу; смуга при  $\sim 1106\text{ cm}^{-1}$ , характерна для зв'язків C–O і C–N сполук ДЕГ і ПЕПА відповідно; смуга при  $2872\text{ cm}^{-1}$ , характерна для  $\text{CH}_2$ - (CH-) груп. Зазначені смуги були проінтегровані, причому при інтегруванні смуги при  $856\text{ cm}^{-1}$  використовували інтервал значень  $810\text{--}875\text{ cm}^{-1}$  ( $S_{856}$ ), для смуги при  $1106\text{ cm}^{-1}$  –  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  ( $S_{1106}$ ), а для смуги при  $2872\text{ cm}^{-1}$  –  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  ( $S_{2872}$ ). Для побудови кривих конверсії епоксидних груп незалежно один від одного використовували співвідношення інтегральної інтенсивності двох піків  $S_{856}/S_{1106}$ , а також  $S_{856}/S_{2872}$ , переведені у відповідні відсоткові еквіваленти, виходячи з припущення, що вихідна суміш ДЕГ/ПЕПА містить 100% епоксидних груп (рис. 3).

Отримані таким чином кінетичні криві корелюють між собою. Так, протягом перших 20 хв реакції витрачається  $\sim 15\%$  епоксидних груп, однак далі процес тверд-

нення сповільнюється, оскільки наступні ~15% епоксидних груп реагують уже протягом 70 хв. Проте утворення тривимірних структур і, відповідно, появи точки гелеутворення не зафіксовано.

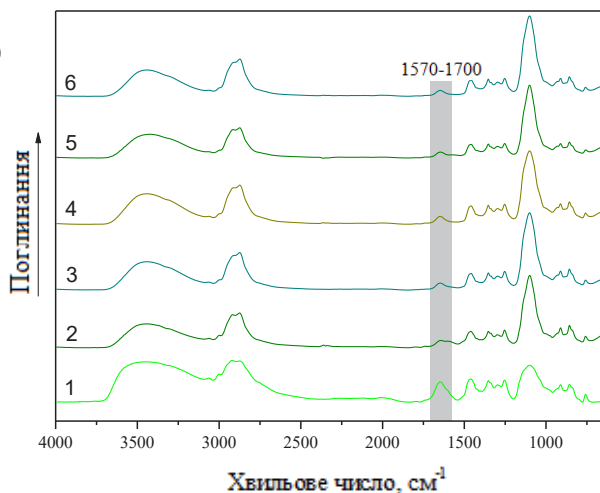


**Рис. 3.** Часові залежності концентрації епоксидних груп у системі ДЕГ/ПЕПА, розраховані при використанні співвідношень інтегральної інтенсивності  $S_{856}/S_{1106}$  (крива 1) і  $S_{856}/S_{2872}$  (крива 2)

**Fig. 3.** Time dependences of the concentration of epoxy groups in the DEG/PEPA system calculated using the integrated intensity ratios  $S_{856}/S_{1106}$  (curve 1) and  $S_{856}/S_{2872}$  (curve 2).

На рис. 4 представлено ІЧ-спектри системи ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$ , витриманої за кімнатної температури упродовж різного часу. Твердження епоксидної смоли за присутності солі  $\text{LiClO}_4$  починається вже за 1 хв, на що вказує зміна співвідношення смуг поглинання в області деформаційних коливань первинних і вторинних аміних груп ( $1570\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4, спектри 1 і 2). Вже за 20 хв реакції за кімнатної температури в ІЧ-спектрі системи ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  у цій області міститься тільки одна чітко

виражена смуга (рис. 4, спектр 3), що свідчить про практично повну участь у реакції твердження первинних аміногруп ПЕПА. Водночас в ІЧ-спектрі системи ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$ , знятому через 90 хв реакції, знову з'являється смуга поглинання слабкої інтенсивності при  $1574\text{ см}^{-1}$  (рис. 4, спектр 5). Вочевидь, це пов'язано з іон-дипольними взаємодіями катіону  $\text{Li}^+$ , утвореного в результаті дисоціації  $\text{LiClO}_4$  в полімерній матриці, передусім з аміногрупою ПЕПА, а також з етерним зв'язком і ОН-групою ДЕГ. Крім цього, аніон  $\text{ClO}_4^-$  також здатний до утворення координаційних зв'язків із позитивно зарядженим атомом вуглецю.



**Рис. 4.** ІЧ-спектри суміші ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  (1) вихідної та витриманої протягом 1 (2), 20 (3), 60 (4), 90 (5) і 120 (6) хв

**Fig. 4.** IR spectra of DEG/PEPA/ $\text{LiClO}_4$  initial mixture (1) and after 1 (2), 20 (3), 60 (4), 90 (5) and 120 (6) min.

Імовірно, що в процесі твердження всі вищезазначені координаційні зв'язки постійно утворюються й руйнуються, а отже, смуги поглинання ДЕГ, ПЕПА та смуги

$\text{LiClO}_4$  можуть трохи змінювати як своє положення, так і інтенсивність. У зв'язку з цим, а також з огляду на те, що деякі смуги поглинання  $\text{LiClO}_4$  перекриваються зі смугами, характерними для ДЕГ і ПЕПА, кінетику тверднення системи ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  за даними ІЧ-спектрів не вивчали. Проте на підставі цих даних слід відзначити, що й після 120 хв реакції і у вихідній, і в допованій системах залишалася значна кількість непрореагованих епоксидних груп (рис. 4, спектр 6).

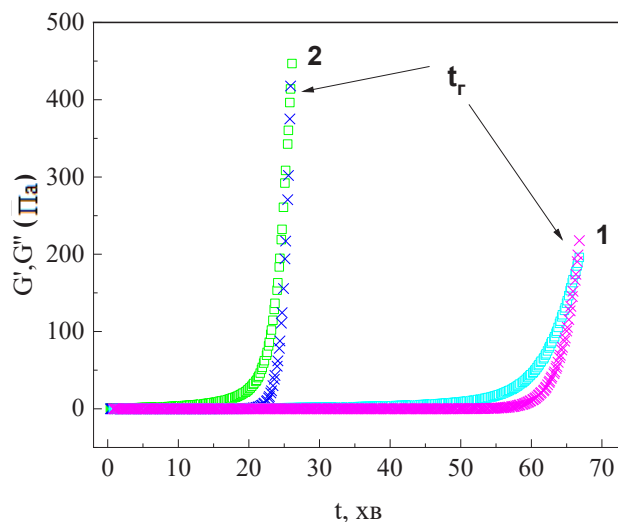
Залежно від температури тверднення термореактивні системи поділяють на низько- і високотемпературні [2]. Процес тверднення за участі аміну відбувається за кімнатної температури, але реакція проходить повільно і часто не до кінця [1, 17]. Збільшення в'язкості системи обмежує взаємодію компонентів і для подальшого тверднення необхідно підвищити температуру процесу, щоб забезпечити зростання сегментальної рухливості макромолекул, які беруть участь у реакції [2].

На рис. 5 наведено результати реокінетичних вимірювань, представлених у координатах модуля пружності (або дійсного)  $G'$  та модуля в'язкості (або уявного)  $G''$  від часу за підвищеної температури  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; при цьому дійсний модуль  $G'$  є мірою енергії зворотної (пружної) деформації, а уявний  $G''$  являє собою міру енергії, що розсіюється під час проходження реакції, незворотної деформації [18]. Час гелеутворення  $t_r$  (момент, коли в об'ємі композиції формується просторова органічна сітка) визначали як значення осі абсцис на перетині кривих  $G'$  та  $G''$ .

На підставі аналізу рис. 5 можна зробити висновок про постадійний меха-

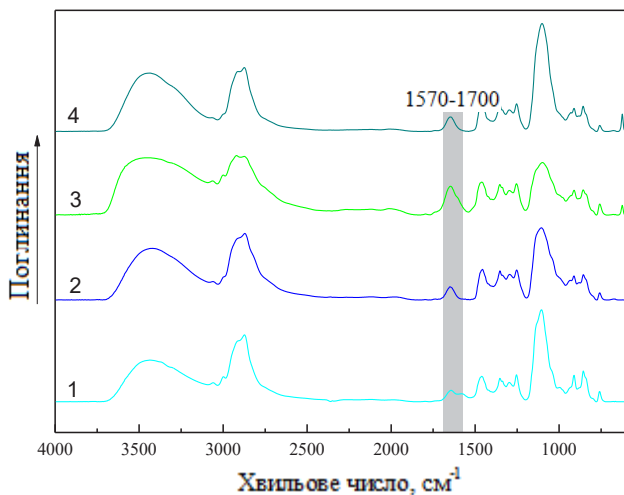
нізм процесу формування тривимірної епоксиамінної сітки, який включає стадію переважного формування лінійного полімера (лінійну область, яка характеризує незначну зміну в'язкості системи в часі), стадію утворення просторово зшитих агрегатів мікротелю і стадію формування суцільної тривимірної структури (різкого збільшення в'язкості).

Підвищення температури реакції до  $50\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до гелеутворення системи ДЕГ/ПЕПА через 66 хв. За присутності  $\text{LiClO}_4$  точка гелеутворення спостерігається за такої самої температури на 30 хв раніше. Значне прискорення реакції тверднення в системі ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  пояснюється, як відомо, тим, що  $\text{LiClO}_4$  є ефективним катализатором амінолізу оксиранового кільця [19, 20].



**Рис. 5.** Дійсний ( $G'$ ) (квадрати) та уявний ( $G''$ ) (хрестики) модулі системи ДЕГ/ПЕПА (крива 1) та ДЕГ/ПЕПА/ $\text{LiClO}_4$  (крива 2) за температури  $50\text{ }^\circ\text{C}$

**Fig. 5.** Real ( $G'$ ) (squares) and imaginary ( $G''$ ) (crosses) modules of the DEG/PEPA (curve 1) and DEG/PEPA/ $\text{LiClO}_4$  (curve 2) systems at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

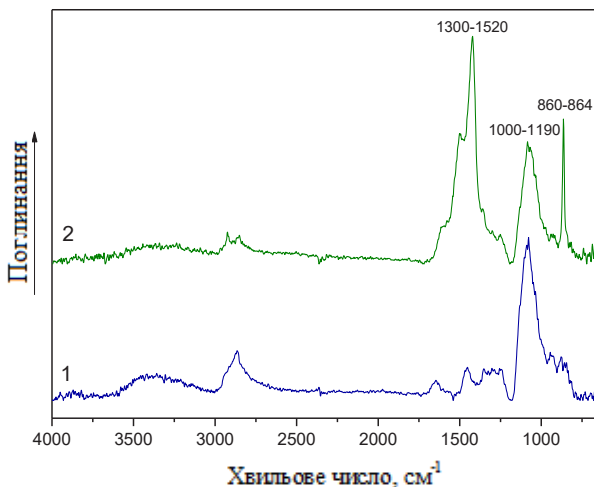


**Рис. 6.** ІЧ-спектри сумішей ДЕГ/ПЕПА (1), ДЕГ/ПЕПА<sub>(r)</sub> (2), ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4</sub> (3) та ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4(r)</sub> (4)

**Fig. 6.** IR spectra of DEG/PEPA (1), DEG/PEPA<sub>(g)</sub> (2), DEG/PEPA/LiClO<sub>4</sub> (3) and DEG/PEPA/LiClO<sub>4(g)</sub> (4) mixtures.

В ІЧ-спектрі в точці гелеутворення системи ДЕГ/ПЕПА<sub>(r)</sub> (рис. 6, крива 2) спостерігаємо тільки одну смугу поглинання в області 1570–1700 см<sup>-1</sup> (при 1647 см<sup>-1</sup>), на відміну від сумішей ДЕГ/ПЕПА, витриманих за кімнатної температури, але різного часу (рис. 2). Вочевидь, це вказує на те, що в системі з утворенням тривимірної структури в точці гелеутворення практично повністю витрачаються первинні аміногрупи, які є найбільш реакційноздатними. Цікаво, що інтенсивність смуги поглинання 1649 см<sup>-1</sup> системи ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4</sub> в точці гелеутворення значно зменшується порівняно зі смугою, яка характерна для вихідної суміші (рис. 6). Це пов'язано як зі вступом у реакцію NH<sub>2</sub>-груп, так і з дисоціацією LiClO<sub>4</sub> в досліджуваній системі. В точці гелеутворення, згідно з аналізом ІЧ-спектрів ДЕГ/ПЕПА<sub>(r)</sub> і ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4(r)</sub>, у систе-

мах залишається значна кількість не прореагованих оксиранових кілець.



**Рис. 7.** ІЧ-спектри затверднених систем ДЕГ/ПЕПА (1) та ДЕГ/ПЕПА/LiClO<sub>4</sub> (2)

**Fig. 7.** IR spectra of hardened DEG/PEPA (1) and DEG/PEPA/LiClO<sub>4</sub> (2) systems.

Повне твердження систем відбувається при термообробленні за 50 °С протягом 4 год, оскільки відсутність інтенсивних смуг поглинання в ІЧ-спектрі затверднених композитів (рис. 7), характерних для епоксидної групи, свідчить про проходження реакції твердження з повною конверсією. В ІЧ-спектрі зразка з 10 м. ч. солі LiClO<sub>4</sub> з'являється нова смуга поглинання при 864 см<sup>-1</sup>; ймовірно, її можна віднести до утворення літєвого аміно-комплексу, наявність якого впливає і на коливання метиленових груп, що знаходяться поруч. Смуги поглинання в діапазонах 1300–1520 см<sup>-1</sup> і 1000–1190 см<sup>-1</sup>, які відповідають коливанням -CH<sub>2</sub>- і (C-O-C і C-NC)-груп, відповідно, розширюються і зміщуються в низькочастотну область, що пов'язано з утворенням координаційних зв'язків за участю іонів Li<sup>+</sup> і ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [20].

**ВИСНОВКИ.** Показано, що аміноліз епоксидних груп ДЕГ у присутності твердника ПЕПА відбувається за кімнатної температури: протягом перших 20 хв реакції витрачається ~15% епоксидних груп, далі процес тверднення значно сповільнюється – наступні ~15% епоксидних груп вступають у реакцію протягом 70 хв. Підвищення температури до 50 °С та додавання LiClO<sub>4</sub> пришвидшує реакцію гелеутворення композиту. Оптимальними умовами для повного тверднення систем є їхнє фінальне термооброблення протягом 4 год за 50 °С.



**Л. К. Матковська висловлює вдячність за фінансову підтримку Міністерству закордонних справ Франції, грант Ейфеля № 870734L.**

### KINETICS OF HARDENING OF EPOXY-AMINE SYSTEMS DOPED WITH LiClO<sub>4</sub>

*L.K. Matkovska<sup>1</sup>, V.L. Demchenko<sup>1</sup>,  
O.K. Matkovska<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Chaussee, 02160 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*PHEE “Kyiv Medical University”, 2, Boryspilska St., 02099 Kyiv, Ukraine  
Email: dvaleriyl@ukr.net*

Kinetic methods for analyzing the curing process of thermosetting polymer systems are an important area for controlling the formation conditions for viscosity, which depends on the temperature and chemical composition of the composite. The curing reactions determine

the morphology and structure of the system, affecting the properties of the final material. This work analyzes the curing process of polymer composites based on epoxy oligomer - polyethylene glycol diglycidyl ether (DEG), polyethylene polyamine hardener (PEPA) and lithium perchlorate salt LiClO<sub>4</sub>. The initial components, the mixture of DEG/PEPA composition and the DEG/PEPA/LiClO<sub>4</sub> system supplemented with salt were investigated. Using the methods of Fourier-transform infrared spectroscopy and rheological analysis in dynamic mode the curing conditions of the systems were established. It was shown that the nature of the distribution of vibration bands in the IR spectra of the DEG/PEPA and DEG/PEPA/LiClO<sub>4</sub> systems is a superposition of the IR spectra of the initial components. Lithium perchlorate in the salt-doped initial system is in an undissociated state and dissociates in the polymer matrix over time during the curing of the system. In particular, the time dependences of the concentration of epoxide groups in the DEG/PEPA system calculated using the integral intensity ratios were analyzed by IR spectroscopy data. To study the curing process with increased segmental mobility of the reacting macromolecules, rheokinetic measurements were performed at 50°C. Analysis of the nature of changes in the elastic and viscosity moduli over time allowed us to estimate the gel time of the initial and doped systems. Differences in the IR spectra for both systems before the formation of the three-dimensional structure and at the gel point, as well as the IR spectra of these systems after the curing reaction, were analyzed. Attention was also paid to the nature of the influence of dopant on the curing process and its state in the mixture/composite of DEG/PEPA/LiClO<sub>4</sub> composition. Lithium per-

chlorate  $\text{LiClO}_4$  is an effective catalyst for the aminolysis of the oxirane ring, which explains the acceleration of the curing reaction of the system in the presence of salt.

**Key words:** infrared spectroscopy, rheological analysis, lithium perchlorate, epoxy-amine system.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Corcione C. E., Freuli F., Frigione M. Cold-Curing Structural Epoxy Resins: Analysis of the Curing Reaction as a Function of Curing Time and Thickness. *Materials*, 2014. **7** (9). P. 6832–6842.
2. Bogoeva-Gaceva G., Bužarovska A. A rapid method for the evaluation of cure kinetics of thermosetting polymers. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2013. **32** (2). P. 337–344.
3. Yang K., Wu S., Guan J., Shao Z., Ritchie R. O. Enhancing the Mechanical Toughness of Epoxy-Resin Composites Using Natural Silk Reinforcements. *Scientific Reports*, 2017. **7**. 11939 p.
4. Keller A., Masania K., Taylor A. C., Dransfeld C. Fast-curing epoxy polymers with silica nanoparticles: properties and rheo-kinetic modelling. *Journal of Materials Science*, 2016. **51** (1). P. 236–251.
5. Lionetto F., Maffezzoli A. Monitoring the Cure State of Thermosetting Resins by Ultrasound. *Materials*, 2013. **6**. P. 3783–3804.
6. Iurzhenko M., Mamunya Y., Boiteux G., Seytre G., Lebedev E. The anomalous behavior of physical-chemical parameters during polymerization of organic-inorganic polymer systems based on reactive oligomers. *e-Polymers*, ISSN (Online) 2011. **11**(1). P. 1–8.
7. Carotenuto G., Nicolais L. Kinetic Study of Phenolic Resin Cure by IR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **74**. P. 2703–2715.
8. Costa M. L., Botelho E. C., Faulstich de Paiva J. M., Rezende M. C. Characterization of Cure of Carbon/Epoxy Prepreg Used in Aerospace Field. *Materials Research*, 2005. **8** (3). P. 317–322.
9. Sim L. H., Gan S. N., Chan C. H., Yahya R. ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010. **76** (3). P. 287–292.
10. Abarna S., Hirankumar G. Study on new lithium ion conducting electrolyte based on Polyethylene glycol-p-tertoctyl phenyl ether and Lithium Perchlorate. *Int. J. ChemTech Res.*, 2014. **6** (13). P. 5161–5167.
11. Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Foreign Lit. *Pub. House*. 1963: 470 p.
12. Kodolov V. I., Zaikov G. E., Haghi A. K. Nanostructures, Nanomaterials, and Nanotechnologies to Nanoindustry. *Apple Academic Press*, 2021. 434 p.
13. González M. G., Cabanelas J. C., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, 2012. P. 261–284.
14. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli, N. Mechanism and kinetics of epoxy – amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 1996. **29** (6). P. 1867–1873.
15. Wan J., Gan B., Li C., Molina-Aldareguia J., Li Z., Wang X., Wang, D. Y. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, **3** (43). P. 21907–21921.
16. Lionetto F., Moscatello A., Maffezzoli A. Effect of binder powders added to carbon fiber

- reinforcements on the chemoreology of an epoxy resin for composites. *Composites Part B: Engineering*, 2017. **112**. P. 243–250.
17. Ahmad Z., Ansell M. P., Smedley D., Md Tahir P. Effect of environments on the thermal properties of epoxy adhesives modified with nano- and micro-particles for in-situ timber bonding. *Indian journal of engineering and materials sciences*, 2012. **19** (5). P. 343–356.
  18. Calvet D., Wong J. Y., Giasson S. Rheological Monitoring of Polyacrylamide Gelation: Importance of Cross-Link Density and Temperature. *Macromolecules*, 2004. **37**(20). P. 7762–7771.
  19. Chini M., Crotti P., Macchia, F. Metal salts as new catalysts for mild and efficient aminolysis of oxiranes. *Tetrahedron Letters*, 1990. **31** (32). P. 4661–4664.
  20. Matkovska L., Iurzhenko M., Mamunya Y., Tkachenko I., Demchenko V., Synyuk V., Shadrin A., Boiteux G. Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. *Nano-scale Res Lett.*, 2017. **12**. 423 p.
- ### REFERENCES
1. Corcione C. E., Freuli F., Frigione M. Cold-Curing Structural Epoxy Resins: Analysis of the Curing Reaction as a Function of Curing Time and Thickness. *Materials*. 2014. **7** (9): 6832–6842. doi: 10.3390/ma7096832.
  2. Bogoeva-Gaceva G., Bužarovska A. A rapid method for the evaluation of cure kinetics of thermosetting polymers. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013. **32** (2): 337–344. doi: 10.20450/mjccce.2013.303.
  3. Yang K., Wu S., Guan J., Shao Z., Ritchie R. O. Enhancing the Mechanical Toughness of Epoxy-Resin Composites Using Natural Silk Reinforcements. *Scientific Reports*. 2017. **7**: 11939. doi: 10.1038/s41598-017-11919-1.
  4. Keller A., Masania K., Taylor A. C., Dransfeld C. Fast-curing epoxy polymers with silica nanoparticles: properties and rheo-kinetic modeling. *Journal of Materials Science*. 2016. **51** (1): 236–251. Available at <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-015-9158-y>.
  5. Lionetto F., Maffezzoli A. Monitoring the Cure State of Thermosetting Resins by Ultrasound. *Materials*. 2013. **6**: 3783–3804. doi: 10.3390/ma6093783.
  6. Iurzhenko M., Mamunya Y., Boiteux G., Seytre G., Lebedev E. The anomalous behavior of physical-chemical parameters during polymerization of organic-inorganic polymer systems based on reactive oligomers. *e-Polymers*, ISSN (Online) 2011. **11**(1): 1–8. doi: 10.1515/epoly.2011.11.1.285.
  7. Carotenuto G., Nicolais L. Kinetic Study of Phenolic Resin Cure by IR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. **74**: 2703–2715. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2703::AID-APP18>3.0.CO;2-M.
  8. Costa M. L., Botelho E. C., Faulstich de Paiva J. M., Rezende M. C. Characterization of Cure of Carbon/Epoxy Prepreg Used in Aerospace Field. *Materials Research*. 2005. **8** (3): 317–322. doi: 10.1590/S1516-14392005000300016.
  9. Sim L. H., Gan S. N., Chan C. H., Yahya R. ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010. **76** (3): 287–292. doi:10.1016/j.saa.2009.09.031.
  10. Abarna S., Hirankumar G. Study on new lithium ion conducting electrolyte based on Polyethylene glycol-p-tertoctyl phenyl ether and Lithium Perchlorate. *Int. J. ChemTech Res*. 2014. **6**(13): 5161–5167. Available at <https://>

- sphinxesai.com/2014/ch\_vol6\_no13/1/(5161-5167)%20014.pdf.
11. Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Foreign Lit. *Pub. House*. 1963: 470 p.
  12. Kodolov V. I., Zaikov G. E., Haghi A. K. Nanostructures, Nanomaterials, and Nanotechnologies to Nanoindustry. *Apple Academic Press*. 2021: 434 p.
  13. González M. G., Cabanelas J. C., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. 2012. 261–284. Available at <https://www.intechopen.com/chapters/36178>.
  14. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli, N. Mechanism and kinetics of epoxy– amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*. 1996. **29** (6): 1867–1873. doi: 10.1021/ma951162w.
  15. Wan J., Gan B., Li C., Molina-Aldareguia J., Li Z., Wang X., Wang, D. Y. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3** (43): 21907–21921. doi: 10.1039/C5TA02939B.
  16. Lionetto F., Moscatello A., Maffezzoli A. Effect of binder powders added to carbon fiber reinforcements on the chemoreology of an epoxy resin for composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017. **112**: 243–250. doi: 10.1016/j.compositesb.2016.12.031.
  17. Ahmad Z., Ansell M. P., Smedley D., Md Tahir P. Effect of environments on the thermal properties of epoxy adhesives modified with nano- and micro-particles for in-situ timber bonding. *Indian journal of engineering and materials sciences*. 2012. **19** (5): 343–356. Available at [https://www.researchgate.net/publication/287321880\\_Effect\\_of\\_environments\\_on\\_the\\_thermal\\_properties\\_of\\_epoxy\\_adhesives\\_modified\\_with\\_nano\\_and\\_micro-particles\\_for\\_in-situ\\_timber\\_bonding](https://www.researchgate.net/publication/287321880_Effect_of_environments_on_the_thermal_properties_of_epoxy_adhesives_modified_with_nano_and_micro-particles_for_in-situ_timber_bonding).
  18. Calvet D., Wong J. Y., Giasson S. Rheological Monitoring of Polyacrylamide Gelation: Importance of Cross-Link Density and Temperature. *Macromolecules*. 2004. **37**(20): 7762–7771. doi: 10.1021/ma049072r.
  19. Chini M., Crotti P., Macchia, F. Metal salts as new catalysts for mild and efficient aminolysis of oxiranes. *Tetrahedron Letters*. 1990. **31** (32): 4661–4664. doi: 10.1016/S0040-4039(00)97701-3.
  20. Matkovska L., Iurzhenko M., Mamunya Y., Tkachenko I., Demchenko V., Synyuk V., Shadrin A., Boiteux G. Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. *Nanoscale Res Lett*. 2017. **12**: 423. Available at <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-017-2195-5>.

Стаття надійшла 15.08.2022.