

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

МАТКОВСЬКА ОЛЬГА КАЗИМИРІВНА

УДК 539.2:537.31:538.956:678.686

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ
НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ

01.04.19 – фізика полімерів

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
Мамуня Євген Петрович
д. ф.-м. н., професор

Київ – 2015

ЗМІСТ

	Ст.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ, ОТВЕРДНЕНИХ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТАМИ (огляд літератури).....	17
1.1 Перенесення протону в полімерному матеріалі.....	17
1.1.1 Структура протонпровідного полімерного матеріалу.....	17
1.1.2 Механізми протонної провідності.....	19
1.1.3 Вплив температури на електропровідність матеріалу.....	22
1.2 Епоксидні полімери.....	23
1.2.1 Хімічна будова епоксидного олігомера.....	24
1.2.2 Полімеризація епоксидного олігомера.....	26
1.3 Гетерополікислота як компонент електроактивного матеріалу на епоксидній основі.....	29
1.3.1 Властивості та будова гетерополікислоти.....	29
1.3.1.1 Гетерополікислоти як поліоксометалатні сполуки.....	29
1.3.1.2 Структура Кеггінових гетерополікислот.....	29
1.3.1.3 Властивості гетерополісполук структури Кеггіна.....	31
1.3.2 Використання гетерополікислот у каталізі.....	32
1.3.3 Використання ГПК для отримання протонпровідних матеріалів.....	34
1.4 Обґрунтування напрямку досліджень.....	42
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	43
2.1 Вихідні речовини.....	43
2.2 Формування полімерів на основі епоксидних олігомерів, гетерополікислот та поліетиленполіаміну.....	44

2.2.1 Використання водних розчинів гетерополікислот як твердників.....	45
2.2.1.1 Епоксидні полімери, отримані при різному вмісті розчинника (води).....	45
2.2.1.2 Епоксидні полімери, отримані при різному вмісті 50% розчину ФВК.....	46
2.2.1.3 Епоксидні полімери, отримані при використанні суміші епоксидних олігомерів.....	46
2.2.2 Використання як твердника фосфорвольфрамової гетерополікислоти у кристалічному стані.....	47
2.2.3 Використання поліетиленполіаміну.....	48
2.3 Методи дослідження.....	48
2.3.1 Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія.....	48
2.3.2 ЯМР-спектроскопія.....	48
2.3.3 Методика рентгенографічних досліджень.....	48
2.3.4 Термомеханічні дослідження.....	49
2.3.5 Диференційна сканувальна калориметрія.....	51
2.3.6 Вимірювання електропровідності при постійному струмі.....	51
2.3.7 Широкозмугова діелектрична релаксаційна спектроскопія.....	52
2.3.8 Оптична мікроскопія.....	52
2.3.9 Диференційний термогравіметричний аналіз.....	52
2.3.10 Дослідження сорбційних властивостей.....	53
2.3.11 Статистична обробка результатів експерименту.....	53
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРА ЕПОКСИ-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ГПК.....	57
3.1 Реакція гомополімеризації ЕС.....	57
3.2 Структура полімерних систем, отриманих на основі ароматичного олігомера ЕД-20 та водних розчинів гетерополікислот.....	60
3.2.1 Роль води у вихідній суміші.....	60

3.2.2 Дослідження будови епокси-неорганічних систем методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.....	60
3.2.3 Термомеханічні дослідження структури епокси-неорганічних систем.....	62
3.2.3.1 Вплив води у вихідній суміші на структурні параметри....	62
3.2.3.2 Вплив 50% розчину ФВК у вихідній суміші на структурні параметри епокси-неорганічних систем.....	64
3.2.3.3 Вплив ГПК на структурні параметри епокси-неорганічних систем.....	66
3.2.4 Сорбційні властивості.....	66
3.2.5 Теплофізичні дослідження епокси-неорганічних полімерних систем.....	68
3.2.6 Порівняння характеристик полімерів (T_c) отриманих методами ТМА та ДСК.....	68
3.2.7 Вплив густини зшивки полімерної системи на її температуру склування.....	71
3.2.8 Вивчення тонкої структури епокси-неорганічних полімерних систем.....	73
3.2.8.1 Вивчення впливу температури на тонку структуру епокси-неорганічних полімерних систем.....	73
3.2.8.2 Вивчення впливу води у вихідній суміші на тонку структуру епокси-неорганічних полімерних систем	78
3.2.9 Вивчення впливу температури на структурні параметри епокси-неорганічних полімерних систем.....	80
3.2.10 Вивчення кінетики тверднення епокси-неорганічних полімерних систем.....	85
3.3 Структура епоксидних систем, отриманих на основі ароматичного олігомера ЕД-20 та ФВК у кристалічному стані.....	89
3.4 Висновки до розділу.....	90

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ, ОТРИМАНИХ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРА ЕД-20 ТА ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ.....	92
4.1 Електропровідність ароматичних епокси-неорганічних систем	92
4.1.1 Використання як твердника водного розчину ГПК.....	92
4.1.2 Використання як твердника кристалічної ГПК.....	95
4.2 Діелектричні властивості ароматичних епокси-неорганічних систем.....	99
4.2.1 Ізотермічні діелектричні спектри.....	99
4.2.2 Температурні залежності електропровідності досліджуваних ароматичних систем.....	99
4.3 Висновки до розділу.....	101
РОЗДІЛ 5 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АЛІФАТИЧНИХ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ.....	103
5.1 Протонна провідність.....	103
5.2 Діелектрична поведінка систем на основі індивідуальних аліфатичних епоксидних олігомерів.....	104
5.2.1 Діелектрична поведінка систем на основі аліфатичної дифункціональної ЕС ДЕГ-1.....	104
5.2.2 Діелектрична поведінка систем на основі аліфатичної трифункціональної ЕС ЛО.....	107
5.2.3 Температурні залежності провідностей для систем на основі аліфатичних ЕС.....	108
5.3 Діелектрична поведінка систем на основі сумішей ароматичного епоксидного олігомера ЕД-20 з аліфатичними ДЕГ-1 або ЛО.....	111
5.3.1 Дослідження полімерної системи на основі суміші смол ЕД-20/ДЕГ-1.....	112
5.3.2 Порівняння електроактивних епоксидних систем, отриманих на основі сумішей ЕС ЕД-20/ДЕГ-1 та ЕД-20/ЛО.....	113

5.4	Моделі електропровідності полімерних систем, отриманих при використанні водних розчинів ГПК.....	115
5.4.1	Моделі електропровідності полімерних систем, залежно від вмісту води у вихідній суміші.....	115
5.4.2	Моделі електропровідності полімерних систем, залежно від природи вихідного олігомера.....	118
5.5	Напрямки подальшого синтезу протонпровідних епоксидних полімерних систем.....	119
5.6	Висновки до розділу.....	121
	ВИСНОВКИ.....	122
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	124

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВТФ	–	Вогеля – Таммана – Фальчера залежність
ГПА	–	гетерополіаніон
ГПК	–	гетерополікислота
ДЕГ-1	–	дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю (аліфатичний двофункціональний епоксидний олігомер)
ДРС	–	діелектрична релаксаційна спектроскопія
ДСК	–	диференційна сканувальна калориметрія
ЕД-20	–	ароматичний двофункціональний епоксидіановий олігомер
ЕС	–	епоксидна смола
ІЧ	–	інфрачервона спектроскопія
КВК	–	кремнійвольфрамова гетерополікислота
ЛО	–	тригліцидиловий ефір поліоксипропілентріолу (аліфатичний трифункціональний епоксидний олігомер)
ПЕО	–	поліетиленоксид
ПЕПА	–	поліетиленполіамін
ПОМ	–	поліоксометалат
ТГА	–	термогравіметричний аналіз
ТМА	–	термомеханічний аналіз
ФВК	–	фосфорвольфрамова гетерополікислота
ФМК	–	фосформолібденова гетерополікислота
ШКРР	–	ширококутовий рентгенографічний аналіз
В	–	енергія псевдоактивації, яка враховує вплив вільного об'єму на процес релаксації
С	–	конденсатор
СРЕ	–	сталий фазовий елемент
D	–	параметр фрагільності
E _a	–	енергія активації

f_g	–	параметр вільного об'єму
M^*	–	комплексний електричний модуль
M'	–	дійсна частина комплексного електричного модуля
M''	–	уявна частина комплексного електричного модуля
T_c	–	температура склування
T_0	–	температура Вогеля
R	–	електричний опір
Z^*	–	комплексний імпеданс
ε^*	–	комплексна діелектрична проникність
ε'	–	дійсна частина комплексної діелектричної проникності
ε''	–	уявна частина комплексної діелектричної проникності
σ_{ac}	–	питома електропровідність на змінному струмі
σ_{dc}	–	питома електропровідність на постійному струмі
σ^*	–	комплексна питома електропровідність
σ'	–	дійсна частина комплексної електропровідності
σ''	–	уявна частина комплексної електропровідності

ВСТУП

Все більша потреба виникає в полімерних системах з іонним типом провідності при створенні сучасних приладів, наприклад, як матеріалів для твердих електролітів в автономних джерелах струму, розділюючих мембран у паливних елементах, сенсорів, електродів в електрохімічних приладах і т.д. Окремого розвитку набули полімерні протонпровідні мембрани, у полімерній матриці яких присутні протонодонорні групи, які можуть бути зв'язані з нею ковалентно або бути введеними у вигляді допантів. Найвідомішим полімером такого роду є Nafion, що являє собою кополімер тетрафторетилену і комономеру, який має бокові ланцюги перфторованого вінілового ефіру, що закінчуються сульфогрупами [1]. Його недоліком є низькі температури експлуатації (до 100°C). Також достатньо складним є його синтез, що відображається в ціні, яка є в десятки разів вища за вартість звичайних полімерів. Тому здійснюється пошук протонпровідного матеріалу на основі доступної сировини, який може бути застосований за підвищених температур. Зокрема це стосується епоксидних олігомерів, які дозволяють отримати матеріали з високими механічними та термофізичними показниками. Епоксидні смоли (ЕС) широко застосовуються як адгезиви, зв'язуючі для склопластиків, компаунди для заливу деталей електронних приладів, захисних покриттів електронних схем тощо. В більшості цих застосувань, окрім високих механічних показників, велику роль відіграють і діелектричні характеристики епоксидної смоли, яка є ізолятором з високим значенням питомого опору і прийнятними діелектричними параметрами. Щодо отримання провідних епоксидних полімерів, то на сьогодні це досягається завдяки введенню в епоксидну матрицю електропровідного наповнювача. Такі електропровідні композити є двофазними системи, де електропровідний наповнювач, в ролі якого використовують дисперсні метали, сажу, вуглецеві волокна та нанотрубки, графіт, утворює провідну фазу з електронним типом провідності в ізолюючій епоксидній матриці.

Привабливість епоксидних систем для створення на їхній основі протонпровідних мембран полягає в тому, що вони можуть працювати за температур понад 100°C.

На властивості синтезованого епоксидного матеріалу в значній степені впливає вибраний твердник. Зокрема привертають увагу токсикологічно та екологічно безпечні твердники “холодної дії” для епоксидних олігомерів – гетерополікислоти (ГПК) та їх солі [2]. Спектр цінних властивостей ГПК обумовлює також їхнє використання в найрізноманітніших галузях, зокрема як протонпровідних добавок у полімерній технології [3-6].

Актуальність теми. Одним з важливих напрямків сучасної науки і техніки є розробка методів створення функціональних матеріалів з новими або покращеними властивостями. Особливе місце серед них посідають твердотільні електроактивні полімерні матеріали, які широко використовуються в багатьох сучасних технологіях, зокрема, як елементи сенсорів, портативних джерел струму тощо. Разом з тим, незважаючи на значні успіхи в розробці таких матеріалів, питання створення електроактивних полімерних систем, які б поєднували високі механічні характеристики і термостійкість з необхідним рівнем електропровідності є відкритим та вельми актуальним.

З цієї точки зору привертають до себе увагу затверднені гетерополікислотами епоксидні системи. Високі механічні показники та термостійкість епоксидних полімерів, одночасно з різноманітністю хімічної будови та доступністю епоксидних олігомерів, як органічної складової, з однієї сторони, та високим рівнем протонної провідності, винятковими каталітичними властивостями гетерополікислоти, як неорганічної складової, з іншої, спонукає очікувати на отримання протонпровідного органо-неорганічного матеріалу з покращеними характеристиками при затвердненні епоксидних олігомерів гетерополікислотами. З точки зору фундаментальної науки, розробка подібного матеріалу вимагає всебічного дослідження

закономірностей формування структури та її впливу на електрофізичні властивості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі полімерних композитів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України “Розвиток хімії та фізикохімії функціональних полімерів і полімерних систем” (2007 – 2011 р.р., № держ. реєстрації 0106U010376), “Синтез і дослідження гібридних органо-неорганічних систем, що містять оксиди і дисперсні метали” (2009 – 2013 р.р., № держ. реєстрації 0108U010723), “Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їх основі” (2012 – 2016 р.р., № держ. реєстрації 0111U009680), наукового проекту “Наноструктуровані мультифазні полімерні системи для електроактивних матеріалів” цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій” (2010 – 2014 р.р., № держ. реєстрації 0110U006072) та грантом Французького Посольства в Україні № 738634F.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування структури та її впливу на електрофізичні властивості полімерних органо-неорганічних систем на основі епоксидних олігомерів та гетерополікіслот.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі задачі:

- Визначення впливу хімічної будови олігомеру, типу гетерополікіслоти та співвідношення компонентів у вихідній суміші на структурні характеристики полімерних органо-неорганічних матеріалів, отриманих затвердненням епоксидних олігомерів гетерополікіслотами.
- Дослідження електричних властивостей епокси-неорганічних систем у широкому температурному і частотному діапазоні в залежності від структури епоксидних полімерів, отриманих на основі різних епоксидних олігомерів при використанні гетерополікіслот.

➤ Побудова морфологічної моделі процесу утворення епоксидного полімеру та структурних моделей органо-неорганічних полімерів епоксидна смола/гетерополікислота залежно від їхнього складу та способу введення гетерополікислоти у вихідну суміш.

Об'єкт дослідження. Закономірності формування органо-неорганічних полімерних систем та вплив структурної організації таких систем на їхні властивості.

Предмет дослідження. Процеси структуроутворення органо-неорганічних полімерних систем на основі епоксидних олігомерів різної хімічної будови та гетерополікислот; вплив структури сформованих матеріалів на їхні електрофізичні властивості.

Методи дослідження. За допомогою методів ІЧ-спектроскопії та ЯМР-спектроскопії (^{31}P) вивчали хімічну будову полімерів; методами ширококутового рентгенографічного аналізу (ШКРР) та оптичної мікроскопії досліджували структуру; диференційну сканувальну калориметрію (ДСК) використовували для дослідження теплофізичних характеристик; метод термомеханічного аналізу (ТМА) використовували для вивчення деформаційних та структурних властивостей. Методом термогравіметрії (ТГА) оцінювали стійкість сполук до термоокиснювальної деструкції. Двоелектродний метод на постійному струмі використовували для визначення електропровідності σ_{dc} та для вивчення кінетики тверднення епоксиолімерних матеріалів. Методом широкосмугової діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) визначали електропровідність на змінному струмі σ_{ac} . Також використаний метод дослідження водопоглинання.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

- вперше гетерополікислоту використано, одночасно, як твердник епоксидного олігомеру та джерело протонів;
- вперше виявлено, що розчинник гетерополікислоти (вода) у вихідній суміші має структуроутворювальний ефект на формування полімеру,

- зокрема концентрація води визначає структурну організацію органо-неорганічної системи;
- вперше виявлено тристадійність перебігу процесу тверднення епоксинеорганічної системи, що визначає морфологічні особливості формування структури полімеру;
 - запропоновано морфологічну модель, яка пояснює особливості протонної провідності при формуванні структури епоксинеорганічних полімерів;
 - побудовано електричні моделі провідності, що відзеркалюють електричні процеси, які супроводжують перенос заряду в системах епоксидна смола/гетерополікислота.

Практичне значення одержаних результатів полягає у визначенні впливу складу та способу введення твердника у вихідну суміш на структуру отриманих у процесі гомополімеризації епоксинеорганічних систем, та, відповідно, на їхні електрофізичні властивості. Рівень провідності, досягнутий в даній роботі, є перспективним для створення електроактивних матеріалів на основі епоксидних олігомерів; намічені напрями їх подальшої розробки для отримання протонпровідних систем з покращеними властивостям, зокрема з протонною провідністю на рівні достатньому для їхнього застосування як протонпровідних матеріалів і можливістю використання за підвищених температур (понад 100°C). Запропоновані в роботі моделі можуть бути корисними при прогнозуванні нових ефективних електроактивних матеріалів.

Особистий внесок здобувача полягає у пошуку та аналізі літературних даних, приготуванні експериментальних зразків, проведенні експериментальних досліджень, аналізі, інтерпретації та узагальненні отриманих результатів, формулюванні висновків, розробці структурних моделей. Постановку проблеми та визначення задач досліджень виконано разом із науковим керівником докт. фіз.-мат. наук, професором Мамунею Є.П. Планування окремих етапів роботи здійснено разом з к.х.н.

Шандрук М.І. Частину експериментальних досліджень та інтерпретацію результатів виконано у співпраці з науковим керівником Мамунею Є.П. (зокрема, термомеханічні та електричні дослідження) і співробітниками ІХВС НАН України д.х.н. Штомпелем В.І. (рентгеноструктурний аналіз), пров.інж. Остапюк С.М. (ІЧ-дослідження). Теплофізичні дослідження виконані в Центрі колективного користування науковими приладами НАН України на базі ІХВС НАН України (к.х.н. Давиденко В.В.). Дослідження структури методом ЯМР-спектроскопії виконано в Центрі колективного користування ЯМР-спектроскопії НАН України (к.х.н., керівник Лабораторії синтезу та діагностики наносистем та наноматеріалів НАН України Трачевський В.В.). Діелектричні дослідження здійснено в Лабораторії полімерних та біоматеріалів університету Клод Бернард Ліон 1 (Ліон, Франція) разом з керівником наукових досліджень CNRS Dr. Voiteux G. та Dr. Serghei A. Здобувач брала участь у підготовці публікацій та представленні результатів на міжнародних і всеукраїнських конференціях.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на 5-й міжнародній конференції “Nanostructured polymers and nanocomposites” (Paris, France, 15-17.04.2009), 29-й міжнародній науково-практичній конференції “Композиційні матеріали в промисловості” (СЛАВПОЛІКОМ-2009) (Ялта, Крим, Україна, 01-05.06.2009), 5-й Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, Russia, 19-22.10.2009), 4-й Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, Україна, 16-18.03.2010), 6-й українсько-польській науковій конференції “Polymers of special applications” (Dnipropetrovsk, Ukraine, 13-16.09.2010), 6-й Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених з міжнародною участю “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, Россия, 18-21.10.2010), 5-й Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, Україна, 14-17.03.2011),

міжнародній конференції “Multiphase Polymers and Polymer Composites From Nanoscale to Macro Composites” (Paris, France, 07-10.06.2011), 32-й щорічній міжнародній науково-практичній конференції “Композиційні матеріали в промисловості” (СЛАВПОЛКОМ-2012) (Ялта, Крим, Україна, 04-08.06.2012), міжнародній конференції “Broadband Dielectric Spectroscopy and its Application (BDS-2012) – 7th Conference of the International Dielectric Society and 13th Conference on Dielectric & Related Phenomena” (Leipzig, Germany, 03-07.09.2012), 7-й відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук “ВМС-2012” (Київ, Україна, 15-18.10.2012), 8-й Санкт-Петербурзькій конференції молодих учених “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, Russia, 12-15.11.2012), 2-му міжнародному симпозиумі “The 2nd CEEP Workshop on Polymer Science” (Iasi, Romania, 24-25.10.2014).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладено у 22 наукових публікаціях (1 колективній монографії, 5 статях в українських наукових фахових виданнях, 3 патентах України на корисну модель, 13 тезах доповідей на міжнародних і українських конференціях).

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури, що налічує 128 посилань на праці вітчизняних та зарубіжних авторів. Зміст роботи викладено на 138 сторінках друкованого тексту, містить 15 таблиць і 47 рисунків.

У вступі сформульовано мету і завдання досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У першому розділі на основі літературних даних проаналізовано вплив структурної організації протонпровідних матеріалів на рівень провідності в них; розглянуто вплив температури на протонну провідність таких матеріалів; узагальнено і систематизовано дані щодо хімічної будови епоксидних олігомерів та способів їх тверднення для вибору сировини з метою отримання протонпровідного матеріалу; розглянуто

гетерополікислоти з позиції доцільності використання їх як каталізаторів чи добавок для виготовлення протонпровідних матеріалів. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень.

У другому розділі подано опис використаних реагентів, умови формування епокси-неорганічних полімерних систем, методики і методи експериментальних та теоретичних досліджень.

У третьому розділі описано структуру епокси-неорганічних систем, отриманих завдяки реакції гомополімеризації епоксидних олігомерів різної будови (ароматичного ЕД-20 та аліфатичних ДЕГ-1 та лапроксиду (ЛО)) при дії на них твердника каталітичної дії – гетерополікислоти (фосфорвольфрамової ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (ФВК) або фосформолібденової ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (ФМК)).

Електрофізичним властивостям орґано-неорґанічних полімерних систем, отриманих на основі ароматичного епоксидного олігомеру ЕД-20, присвячено **четвертий розділ**, а систем, отриманих з використанням аліфатичних епоксидних олігомерів ДЕГ-1 та ЛО – **п'ятий**.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ, ОТВЕРДНЕНИХ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТАМИ (огляд літератури)

1.1 Перенесення протону в полімерному матеріалі

Для цілеспрямованого створення полімерних органо-неорганічних протонпровідних систем необхідно розуміти яким чином структура матеріалу впливає на здатність протона рухатись в електричному полі, згідно яких механізмів відбувається цей рух та як фактори зовнішнього середовища, зокрема температура та вологість, впливають на рівень провідності таких систем.

1.1.1 Структура протонпровідного полімерного матеріалу. Як відомо, при накладанні до протонпровідного полімерного матеріалу напруги протони переміщуються до від'ємно зарядженого електроду. Тобто, у структурі полімеру повинне бути джерело протонів та протонпровідне середовище [7]. Джерелом протонів може бути: 1) як матриця полімеру, яка включає протонодонорні групи, 2) так і введені в систему протонвмісні добавки.

1) Протонодонорні групи зв'язані з матрицею полімеру ковалентним зв'язком, вони можуть бути присутніми у вихідній сировині або утворюватись у процесі синтезу полімеру. Зокрема, найбільш поширений матеріал твердополімерної протонпровідної мембрани, аліфатичний перфторований полімер Nafion, у складі полімерного ланцюга містить сульфокислотні або фосфорнокислі функціональні групи. У структурі Nafion є кластери розміром $\sim 40\text{\AA}$, що оточені SO_3^- групами. Кластери з'єднані між собою каналами діаметром $\sim 10\text{\AA}$ (рис. 1.1,а) [8].

2) Допування – модифікація полімерів, спричинена їх реакцією з донорами (n-допування) або акцепторами (p-допування) електронів.

Допування може здійснюватися хімічним або електрохімічним методом. У першому випадку полімер обробляється парами або розчином допуючої речовини, у другому – полімер у вигляді електроду вміщується в розчин допанта і пропускається постійний електричний струм. Незалежно від методу допування відбувається протікання окисно-відновних реакцій. Допуючими агентами є лужні метали, галогени, кислоти Льюїса [9]. Після реакції молекул допанта із ділянками ланок полімерів, що містять неспарений електрон, утворюються фрагменти, які є еквівалентними органічним йонам – карбокатионам або карбоаніонам. На інших ділянках ланок можливе утворення йон-радикалів. Після допування полімер переходить в новий енергетичний стан із провідністю, близькою до металічної. Електрохімічне допування дозволяє досягати високої стабільності властивостей. Один із ключових моментів техніки допування полягає в необхідності досягнення якомога рівномірнішого розподілу допанта [10].

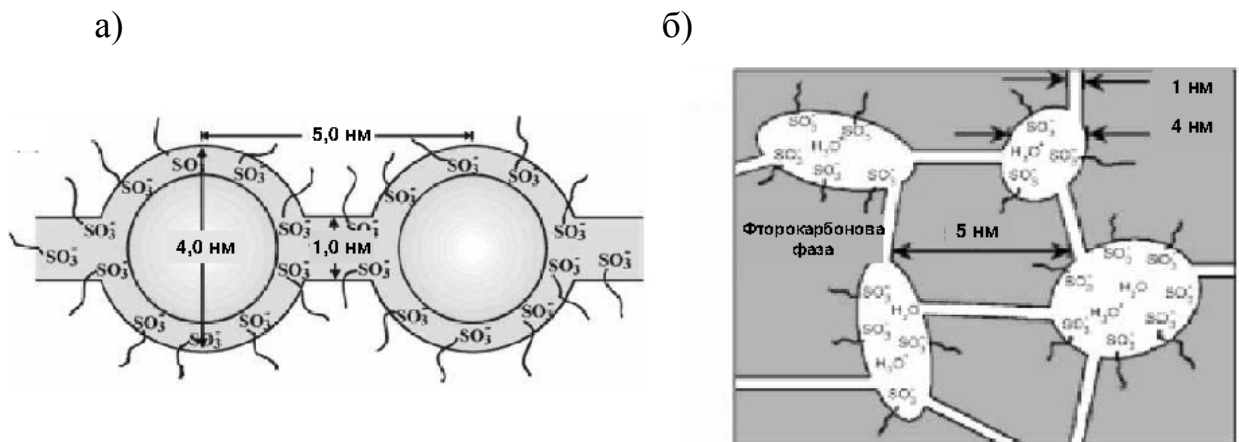


Рис. 1.1. Структура перфторованого полімеру Nafion, згідно [8].

Протонпровідне середовище, тобто середовище, яке сприяє руху протону крізь полімерну матрицю, умовно можна розділити залежно від молекулярної маси його молекул на таке, що складається з 1) низькомолекулярних та 2) високомолекулярних сполук.

1) Найчастішим прикладом низькомолекулярного протонпровідного середовища є водне. Тобто, у полімерній матриці знаходяться молекули води, завдяки яким і відбувається рух протона крізь матрицю при накладанні до системи напруги. Мембрана Nafion є найвідомішим протонпровідним полімерним матеріалом з водним протонпровідним середовищем. На рис. 1.1,б зображено модель Nafion, на якій можна виділити три різні зони: фторокарбонова фаза, що містить полімерні ланцюги Nafion, гранична область, що містить бічні ланцюги, воду та SO_3^- групи, а також область іонних кластерів, що містить абсорбовану воду [8]. Таким чином, при накладанні напруги протони мембрани переміщуються в області іонних кластерів та у граничній області і, відповідно, високий рівень провідності досягається лише у випадку насиченості вказаних областей водою.

Залежність провідності мембран Nafion від вмісту води знижує ефективність їх роботи вище 80°C . Введення неорганічних складових у полімер дозволяє підвищувати робочу температуру завдяки тому, що вони можуть утримувати воду при вищих температурах, проте в цьому випадку виникає питання щодо рівномірності розподілу цих складників. З метою досягнення рівномірності їх розподілу використовують золь-гель метод, який дозволяє отримувати наноструктуровані гібриди [11].

2) Використання для створення електроактивного матеріалу як протонпровідного середовища високомолекулярних сполук, наприклад олігоетиленоксиду, дозволяє застосовувати такі матеріали при підвищенні температури без зниження провідності. Для олігоетиленоксиду, який використовується як функціоналізований так і ні, характерні протонпровідні властивості завдяки високому вмісту етерного кисню та гнучкості ланцюга. Також відомо, що на коефіцієнт дифузії протону може впливати кількість гідроксильних груп у ланцюгах полімерного матеріалу [12].

1.1.2 Механізми протонної провідності. Розрізняють два механізми переміщення протонів – естафетний (Гротгуса) та транспортний.

1) Естафетний або механізм Гротгуса для випадку водних розчинів. Протон зв'язується водневими зв'язками з двома молекулами води та утворює агрегати, так звані катіони Цунделя H_5O_2^+ . Утворений катіон Цунделя взаємодіє з двома молекулами води, розташованими уже ближче до від'ємно зарядженого електрода, ніж попередні, утворюючи катіон Ейгена H_9O_4^+ . Відщеплення двох “давнішніх” молекул води від катіону Ейгена приводять до утворення катіону Цунделя, але цей катіон знаходиться уже ближче до електрода, ніж первинний. Таким чином протон переміщується до катода (рис. 1.2) [13].

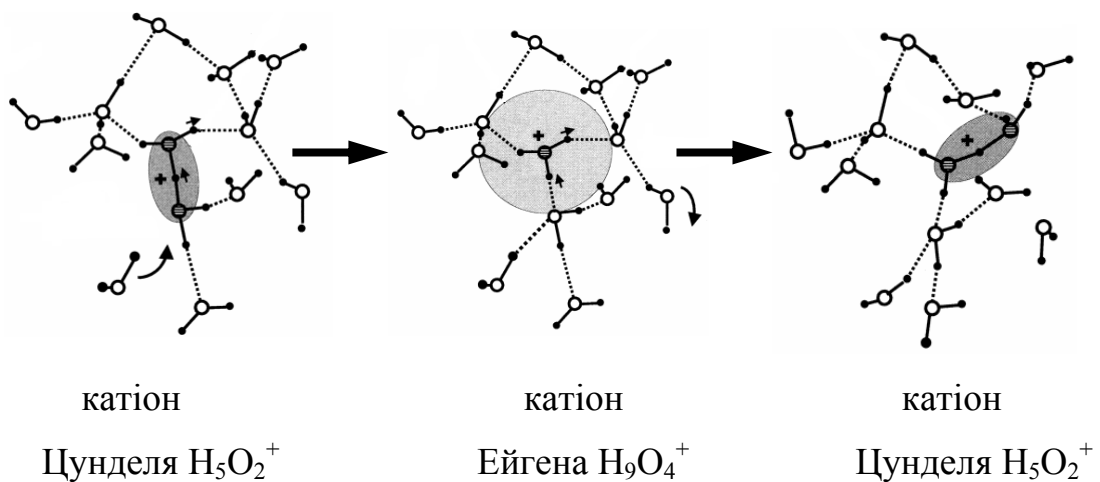


Рис. 1.2. Переміщення протону у водному розчині відповідно до механізму Гротгуса, згідно [13].

Механізм Гротгуса може мати місце і в безводних середовищах. Зокрема, етиленоксидні фрагменти в полімерних матеріалах добре відомі як провідне середовище для Li^+ завдяки особливостям їх хімічної будови. Наявність у їх складі атомів кисню зі значною електронодонорною енергією викликає утворення зв'язків із катіонами [14]. Переміщення катіонів у середовищі поліетиленоксиду від однієї кисеньвмісної ділянки до наступної при накладанні напруги залежить від сегментальної рухливості ланок, що у свою чергу є функцією температури склування. Перенесення катіону літію

поліетиленоксидними ланками відбувається відповідно до механізму Гротгуса [15] (рис. 1.3). Схожим є і механізм протонної провідності таких систем. Зі збільшенням вмісту олігоетиленоксидних ланок у полімерному матеріалі внесок механізму Гротгуса в процес провідності зростає [16-18].

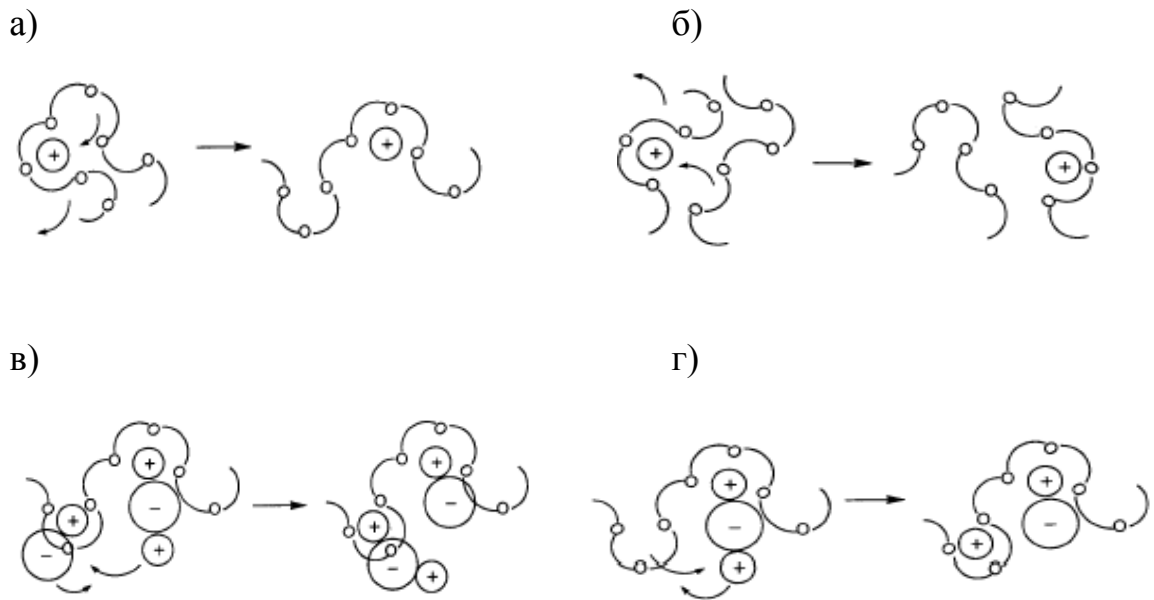


Рис. 1.3. Рух Li^+ [згідно 15] а) вздовж одного і того ж полімерного ланцюга ПЕО, б) від одного полімерного ланцюга до іншого, в) вздовж полімерного ланцюга ПЕО між іонними кластерами (катіон-аніон), г) між іонними кластерами та полімерним ланцюгом.

Цікаво відмітити, що як при зменшенні, так і при збільшенні кількості вуглецевих атомів, що припадають на один атом кисню олігомерної ланки, порівняно з поліетиленоксидом (тобто, при спробі використання поліметиленоксиду чи поліпропіленоксиду, відповідно, як середовища для переміщення катіонів), подібні ефекти щодо провідності катіонів не спостерігались [19].

2) дифузійний механізм (транспортний) – це фізична дифузія протонуваних молекул або кластерів середовища, в якому відбувається

протонне перенесення (наприклад, коли йон гідроксонію дифундує крізь середовище) [11].

Найчастіше протонна провідність виникає внаслідок комбінації обох механізмів, при чому внесок кожного механізму залежить від хімічної природи та в'язкості середовища, природи протонодонора, температури, тиску, концентрації протонів. Механізм Гротгуса більш ймовірний для в'язких систем, які характеризуються сильними водневими зв'язками [11].

1.1.3 Вплив температури на електропровідність матеріалу. Вплив температури на протонну провідність полімерного матеріалу є неоднозначним. З однієї сторони, підвищення температури викликає зростання рівня провідності (у відповідності з законом Арреніуса або залежністю Вогеля-Таммана-Фальчера). З іншої – є причиною компонентних (наприклад, випаровування води) або структурних змін (фазові переходи в полімерній системі, конформаційні зміни полімерних ланок, деструкція матеріалу), які визначають максимально можливу температуру використання матеріалу.

Особливо гостро стоїть питання робочої температури для паливних елементів із твердополімерними протонпровідними мембранами, які на сьогоднішній день працюють в інтервалі температур від кімнатної до 100°C [20]. Така температура експлуатації вимагає використання як палива водню з вмістом CO не більше 10 ppm. При підвищенні робочих температур вище 130°C рівновага сорбції CO і H₂ на платиновому каталізаторі зміщується у сторону водню, що запобігає отруєнню каталізатора при використанні більш брудного, а отже і дешевшого, палива [21]. Тому ведуться роботи по розширенню температурного інтервалу в область високих температур. Підвищення робочої температури паливних елементів до 200°C дозволить використовувати як паливо дешевий водень (з вмістом монооксиду вуглецю 1-3% при густині струму 0,3-0,8 А/см²) [20]. Таким чином, дослідження впливу температури на протонну провідність твердополімерного матеріалу і

створення нових високотемпературних протонпровідних матеріалів є нагальною задачею.

Підвищення температури понад 80-100°C при використанні поширених на даний час гідрофобних перфторованих полімерних матриць (Nafion, Flemion, Aciplex-S, Dowmembrane) призводить до повного випаровування з них води, і, як наслідок, до зниження протонної провідності мембрани аж до її повної втрати [20]. Шляхом збереження протонної провідності для таких мембран при підвищених температурах є введення неорганічної складової, яка здатна утримувати вологу при підвищених температурах та покращувати транспортні властивості, а також використання іншого, відмінного від води, протонпровідного середовища [11].

У випадку переносу протону завдяки сегментальній рухливості ланок полімеру, провідність системи зростає з підвищенням температури згідно рівняння Вогеля-Таммана-Фальчера [11, 22, 23]. В інших випадках температурні залежності провідностей протонпровідних мембран підлягають закону Арреніуса [7, 24].

1.2 Епоксидні полімери

Відправною точкою при створенні матеріалу з наперед заданими властивостями є підбір реагентів із погляду їх хімічної будови. Зокрема, знаючи хімічну будову епоксидного олігомера можна в першому наближенні передбачити властивості полімеру, отриманого на його основі. Також на будову утвореного полімерного матеріалу впливає природа твердника. Отже, при створенні епоксиполімерного електроактивного матеріалу важливо підійти до вибору епоксидного олігомера та типу твердника таким чином, щоб матриця утвореного полімерного матеріалу сприяла перенесенню заряду. Епоксидні олігомери різної хімічної будови та способи їх тверднення проаналізовано в даному підрозділі з точки зору придатності як сировини для отримання протонпровідного матеріалу.

1.2.1 Хімічна будова епоксидного олігомера.

Епоксидні смоли (ЕС) є широким класом речовин, які відрізняються своєю функціональністю (кількістю епоксидних груп у молекулі), будовою олігомерного ланцюга (табл. 1.1), молекулярною масою та, у випадку олігомерних сполук, молекулярно масовим розподілом. Молекулярна маса впливає на в'язкість олігомеру, при високих значеннях епоксидний олігомер при кімнатній температурі знаходиться у твердому стані.

Залежно від будови основного ланцюга епоксидні смоли можна розділити на ароматичні, у складі яких є бензольні кільця, аліциклічні, які містять цикли (кільця), утворені вуглецевими атомами, що з'єднані між собою насиченими зв'язками, та аліфатичні. Наявність ароматичних кілець у структурі ланцюга сприяє утворенню жорстких систем (високі значення температур склування) внаслідок полімеризації [25].

У роботі [26] аналізується зв'язок між будовою ЕС та процесом структурування. Зокрема, взаємодія фенілгліцидилового ефіру з амінами супроводжується утворенням слабкорозгалуженої просторової структури, що не викликає зміни агрегатного стану утвореного продукту. Така ж реакція з участю дигліцидилового ефіру дозволяє отримати розгалужену жорстку тривимірну сітку, характерну для твердого стану (рис. 1.4).

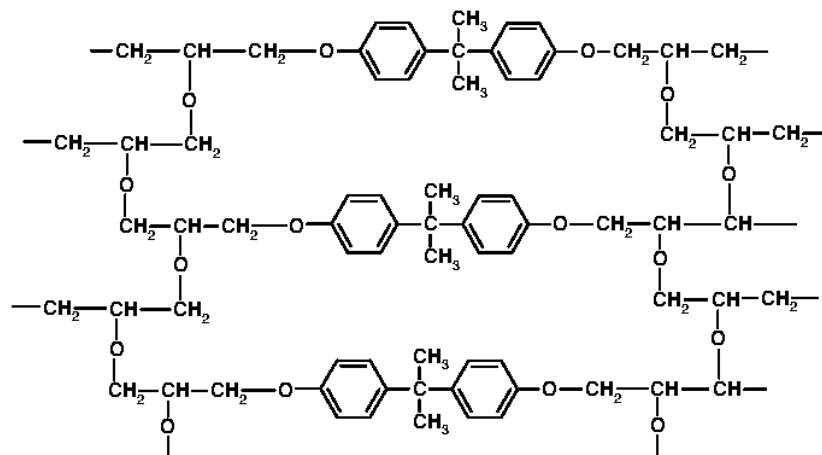
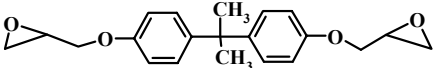
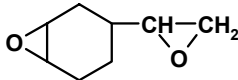
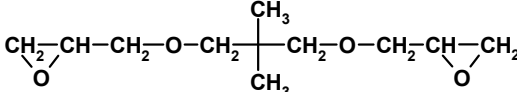
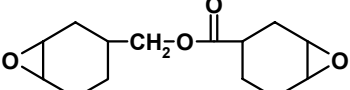
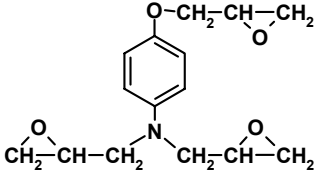
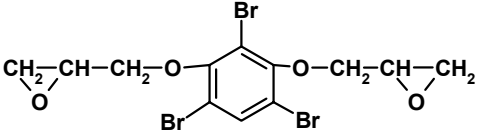


Рис. 1.4. Ідеалізована просторова структура зшитого дигліцидилового ефіру бісфенолу А, згідно [26].

Приклади хімічної будови деяких епоксидних олігомерів

Тип епоксидної смоли	Хімічна формула
У залежності від будови епоксидних ланок	
Ароматична	
Аліциклічна	
Аліфатична (хімічна будова приведеного олігомера схожа на будову ПЕО)	$\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$
ПЕО (для порівняння)	$\text{OH}-\text{CH}_2-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\right]_n-\text{CH}_2-\text{OH}$
З різним розташуванням епоксидних кілець	
На кінцях молекули олігомера	
У складі циклу	
З гетероатомами в хімічній будові епоксидних смол	
З власне гетероатомом (азот)	
З галогенами в ролі замісників (фтор, хлор, бром)	

Епоксидні групи можуть бути розташовані на кінцях або, у випадку аліциклічної смоли, знаходитись у циклі, тобто коли два атоми вуглецю з'єднуються між собою одночасно ковалентним одинарним зв'язком і через атом кисню, будучи при цьому в циклі. Хімічна будова епоксидних смол містить щонайменше один тип гетероатомів – кисень, який завжди є в

епоксидних кільцях. Відомі епоксидні олігомери і з гетероатомами азоту. Також у ролі замісників, зокрема в ароматичних циклах, можуть знаходитись атоми галогенів (хлору, броду) (табл. 1.1).

Незважаючи на різноманіття епоксидних смол, понад 70% їх світового виробництва припадає на ароматичні діанові смоли, отримані на основі дифенілолпропана і епіхлоргідринна [27].

Для деяких епоксидних олігомерів характерним є високий вміст кисню в основних ланках. Зокрема, ланки аліфатичних смол можуть містити етерний кисень у таких же кількостях, як і розглянутий у підрозділі 1.1.2 поліетиленоксид. Присутність етерного кисню наряду з високою сегментальною рухливістю ланок полімеру (низькою температурою склування) сприяють перенесенню додатнього заряду (катіону) у випадку прикладання напруги до провідного полімерного матеріалу у відповідності з механізмом Гротгуса.

Можна очікувати, що при створенні полімеру на основі такої аліфатичної смоли, утворена епоксиполімерна матриця виконуватиме функцію протонпровідного середовища і сприятиме перенесенню протону відповідно до механізму, зображеного на рис. 1.3. При цьому, епоксидні полімери характеризуються аморфністю, на відміну від високомолекулярних поліетиленоксидів. Кристалічність поліетиленоксидів є недоліком при створенні на їх основі йон-провідних систем, оскільки, впливаючи на механізм провідності, знижує значення питомої електропровідності. І тому, для досягнення високих значень йонної провідності поліетиленоксидних систем, провадиться боротьба з їх кристалічністю. Таким чином, вибір при створенні електроактивного матеріалу доцільно зупинити на аліфатичних смолах.

1.2.2 Полімеризація епоксидного олігомера.

Хімічна будова епоксидних олігомерів дозволяє отримувати матеріали з заданими властивостями використовуючи твердники різної природи. Як відомо, молекули епоксиду здатні реагувати з твердником або між собою [25,

27]. Таким чином, відповідно до механізму дії на епоксидні олігомери розрізняють: 1) твердники, які взаємодіють з епоксидною смолою шляхом приєднання активного атому водню до епоксидної групи, і, таким чином, впливають на властивості отриманого полімеру завдяки вбудовуванню в полімерну матрицю. До таких твердників належать аміни, бі- і поліфункціональні карбонові кислоти, їх ангідриди; 2) каталізатори гомополімеризації епоксидних смол, які хімічно не зв'язуються з матрицею полімеру, що формується. До твердників каталітичної дії належать кислоти Льюїса, як органічної, так і неорганічної природи. У таблиці 1.2 проаналізовано характерні особливості твердників обох типів, наведені приклади лужних та кислотних твердників для кожного випадку.

Зокрема, лужні амінні твердники привертають увагу тим, що в залежності від хімічної будови вони можуть бути як твердниками у класичному розумінні цього слова, так і твердниками каталітичної дії. У роботі [28] запропоновано твердник, що містить низькомолекулярні аліфатичні аміни. Використання такого твердника дозволяє отримувати рівномірну молекулярну структуру з низьким рівнем внутрішніх напружень внаслідок пластифікуючої дії при уникненні наявності в кінцевому продукті токсичних складових. Ангідриди кислот та кислота Льюїса BF_3 вимагають використання допоміжних речовин для створення полімеру. Щоб ангідрид кислоти був реакційно здатним по відношенню до епоксидного кільця, необхідно розкрити ангідридний цикл, що можливо завдяки використанню невеликої кількості протонвмісних речовин або основ Льюїса. Внаслідок подальшої полімеризації епоксидного олігомеру утворюються складні ефіри. У роботі [29] для одержання епоксидних термостійких клеїв запропоновано використовувати твердник у суміші з аміноїмідним каталізатором тверднення з наступною обробкою ультразвуком, що дозволяє знизити температуру тверднення. Використання діаміно-s-триазинового карбоксилвмісного бутадієннітрильного каучука [30] дозволяє отримати теплостійку епоксидну композицію, що характеризується пониженим газовиділенням у вакуумі,

підвищеною еластичністю та стійкістю до термоударів. Температура полімеризації становить 90-120°C. Окремого огляду заслуговують латентні каталізатори тверднення епоксидних олігомерів, які дозволяють отримати епоксидні системи з високими адгезійними характеристиками [31, 32].

Таблиця 1.2

Тверднення епоксидного олігомеру

Тип твердника	власне твердник	твердник каталітичної дії
Взаємодія з епоксидним олігомером	утворення ковалентних зв'язків	каталітичний вплив
Механізм взаємодії	поліконденсація	каталітична гомополімеризація
Продукт	блоккополімер	епоксидний гомополімер
Кількість твердника	розраховується стехіометрично (співвідношення між кількістю епоксидних груп у системі та реакційних груп твердника дорівнює 1:1, або з невеликим відхиленням у зв'язку, наприклад, з високою в'язкістю системи)	нестехіометричні кількості, які підбираються емпіричним шляхом (в кількості від десятих часток відсотка до 1-2 % по масі)
Лужні твердники, приклади	первинні і вторинні ди- і поліаміни аліфатичної та ароматичної природи	основи Льюїса (третинні аміни), фенольні основи Манніха і їх солі
Кислотні твердники, приклади	багатоосновні кислоти та їх ангідриди	кислоти Льюїса (BF ₃)

1.3 Гетерополікислота як компонент електроактивного матеріалу на епоксидній основі

1.3.1 Властивості та будова гетерополікислоти.

1.3.1.1 Гетерополікислоти як поліоксометалатні сполуки. Поліоксометалати (ПОМ) є великою родиною аніонних метал-кисневих нанорозмірних сполук кластерного типу [33, 34]. Притаманні їм цінні властивості дають можливість використовувати їх в каталізі, медицині, для створення нових матеріалів із перспективними оптичними і магнітними властивостями тощо. Завдяки своїм фіксованим розмірам, які знаходяться в нанодіапазоні, аніони ПОМ також є перспективними будівельними блоками для створення структурованих матеріалів, від яких можна очікувати специфічних сорбційних та сорбційно-каталітичних властивостей [35].

Залежно від хімічного складу аніони поліоксометалатів поділяються на два типи – ізополіаніони $[M_mO_y]^{p-}$ та гетерополіаніони $[X_xM_mO_y]^{q-}$, де $x \leq m$, M – атом металу, X – гетероатом, який, у випадку розташування в центрі поліаніону, також називається центральним атомом. Різниця між двома типами ПОМ не принципова. Особливо це стосується змішанометалічних ПОМ [36]. Гетерополіоксометалати в залежності від кількості центральних атомів та валентності атомів металу мають різну структуру. Відомі гетерополіаніони Кегінової структури (співвідношення кількості атомів у гетерополіаніоні $X:M=1:12$), структури Даусона ($X:M=2:18$), Андерсена ($X:M=1:6$). Серед широкого різноманіття ГПК Кеггінові є найбільш стабільними і доступними [36, 37]. Якщо катіонами гетерополіоксометалату є протони, то відповідна речовина є гетерополікислотою.

1.3.1.2 Структура Кеггінових гетерополікислот.

Первинна структура гетерополікислот структури Кеггіна (гетерополіаніонів $[X^{n+}Me_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$) вперше визначена і опублікована Дж.Ф.Кеггіном в 1933 році і відома як Кеггінова структура [38]. Вона являє собою систему з'єднаних по ребрах 12-ти октаедрів MeO_6 (як атом металу Me найчастіше є

W^{6+} або Mo^{6+}), об'єднаних у чотири триплети (рис. 1.5), які оточують центральний гетероатом X^{n+} з тетраедричною координацією (найчастіше це P^{5+} або Si^{4+} , зі ступенем окиснення центрального гетероатома $n=5$ і 4 , відповідно). У склад гетерополіаніону входять атоми кисню чотирьох видів: 4 атоми O_a навколо центрального гетероатома, які, виступаючи донорами електронів, утворюють по чотири зв'язки завдяки чотирьом еквівалентним sp^3 -гібридизованим орбіталям [39], 12 мостикових атомів O_b , які з'єднують атоми Me між триплетами (поділені на рис.1.5 пунктирними лініями), 12 мостикових атомів O_c , які з'єднують атоми металу в триплетах, та 12 обмежуючих атомів O_d , які знаходяться на кожному з 12 атомів Me [40-42].

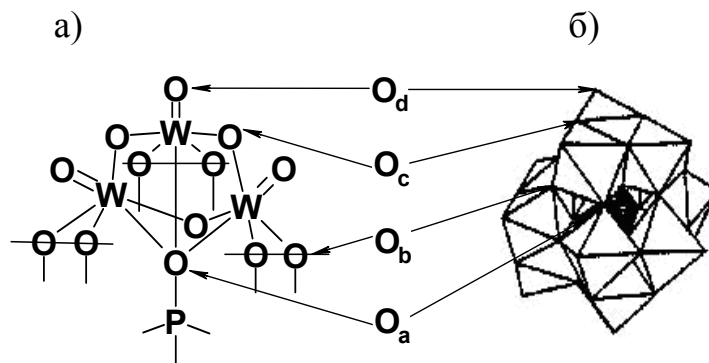


Рис. 1.5. Первинна структура ГПК: а – триплет ФВК, б – аніон ГПК 12-го ряду.

Нейтральний стан молекули ГПК існує завдяки наявності $(8-n)$ протонів навколо гетерополіаніону. Наприклад, оскільки гетероатомом у фосфомолібденовій (ФМК) та фосфорвольфрамовій (ФВК) гетерополікислотах є атом фосфору ($n=5$), то навколо кожного гетерополіаніону є три протони.

Вторинна структура твердої гетерополікислоти формується завдяки координації протонів кислоти, зв'язаних з гідратною водою ($H_5O_2^+$) на гетерополіаніонах (ГПА), внаслідок чого ГПА поєднуються у кластер (рис. 1.6).

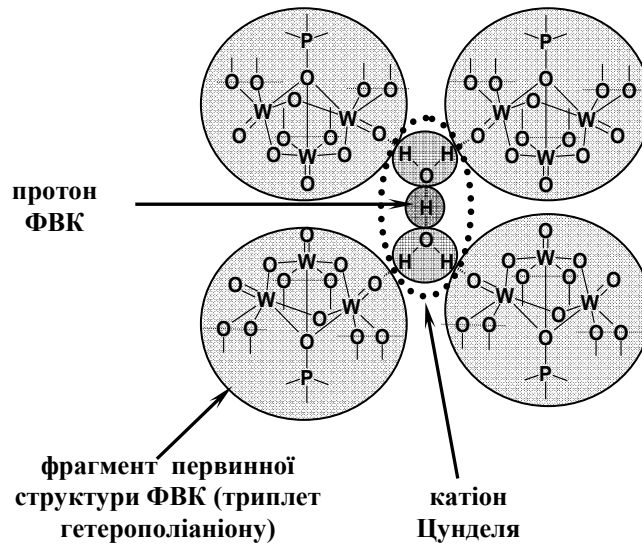


Рис. 1.6. Вторинна структура ФВК.

Стабільна форма є гексагідратом $3(\text{H}_5\text{O}_2^+) \cdot [\text{PMe}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, (де $\text{Me} = \text{W}$ або Mo) тобто на кожен гетерополіаніон ФВК або ФМК припадає 3 гідратовані протони. Протони утворюють комплексні іони з молекулами води завдяки водневим зв'язкам і формують агрегати у вигляді катіонів Цунделя H_5O_2^+ (у середині пунктирної зони на рисунку).

1.3.1.3 Властивості гетерополісполук структури Кеггіна. Гетерополікислоти структури Кеггіна (гетерополікислоти 12-го ряду) – кристалічні комплексні сполуки неорганічної природи. Гетерополікислоти Кеггінової структури мають широкий діапазон цінних властивостей: високі термостабільність та кислотність, каталітичні властивості, вони добре розчиняються у воді та інших полярних розчинниках і є нетоксичними. Кислотність ГПК, внаслідок великого розміру гетерополіаніонів (ГПА) (близько 1 нм) з делокалізованим на їх поверхні від'ємним зарядом, набагато перевищує кислотність звичайних неорганічних кислот та традиційних кислотних каталізаторів, завдяки чому вони відносяться до суперкислот [43]. Найсильнішою ГПК є фосфорвольфрамова. Висока кислотність гетерополікислот надає їм високого рівня протонної провідності. Гетерополікислоти з аніоном Кеггіна і високим вмістом води мають рекордну провідність серед твердих тіл при кімнатній температурі.

Наприклад, протонна провідність твердої фосфорвольфрамової ГПК Кегінової структури в найбільш гідратованій кристалічній формі $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot (29-30)H_2O$ дорівнює 0,17 См/см [44]. У монокристалі гідратованої ФВК протонна провідність здійснюється транспортним механізмом [7].

1.3.2 Використання гетерополікислот у каталізі.

Маючи за мету використовувати каталізатор для проведення визначеного хімічного процесу, доцільно спершу оцінити його позитивні та негативні характеристики, які є притаманними для відомих реакцій, зокрема це селективність, активність, механізм дії, можливість повторного використання, залежність властивостей від способу виготовлення, а також екологічність. Такий підхід значно підвищує шанси підібрати ефективний каталізатор у найкоротші терміни.

Гетерополісполуки використовують у промисловому масштабі як гомо- та гетерогенні кислотні та окислювальні каталізатори. Використання ГПК у кислотному каталізі, завдяки їх високій кислотності порівняно з мінеральними кислотами, іонообмінними смолами, цеолітами, змішаними оксидами, відкриває все нові можливості. У кислотному каталізі найчастіше використовують ГПК Кегінової структури [45, 46], найчастіше це ФВК і ФМК, і рідше кремнійвольфрамова ГПК (КВК). Перевагами їх використання є: висока швидкість реакцій, простота, практичність, необхідність малих кількостей кислоти, її нетоксичність та нечутливість до вологи, відсутність токсичного органічного розчинника в реакції [47].

Тип ГПК значно впливає на активність та селективність реакцій, що протікають з її використанням [48-50]. Гетерогенні каталізатори, що містять ФВК, дозволяють досягнути конверсії на рівні 95% [51] та характеризуються регіоселективністю 84-98% [52]. Також досліджено вплив температури на селективність гетерогенного каталізатора, що містить ФВК [53]. Використання як каталізатора ФВК або її солей на носіях різної природи дозволяє досягнути дуже високих значень конверсії та селективності (83-

100%) [54-57]. Методом теорії функціонала щільності вивчено механізми гідридного переміщення з наступним алкілуванням на ФВК [58] та дегідратації ізобутану та 2-метил-2-пропанолу [59]. При використанні катализатора 30%ФВК/SiMCM-41 та температурі процесу 325°C вдалось досягнути ступеня конверсії циклогексаноноксиму понад 99% та селективності по ϵ -капролактаму 75% [60]. Використання для оксобромовання фенолу катализатора складу 15%ФВК/ $Zr(OH)_4$ забезпечує значення конверсії близько 93% та 81% пара-селективності [61]. Інша ГПК, молібдованадофосфорна, використовувалась як катализатор гідроксилювання бензолу, при оптимальних умовах проведення реакції вдалось досягнути ступеня конверсії бензолу 34,5% зі 100% селективністю по фенолу [62].

Метод введення ГПК на стадії приготування катализатора може значно впливати на його властивості. Наприклад, композитний катализатор 0-80%ФВК/ SiO_2 було отримано золь-гель методом та шляхом просочування [63]. Мезопористий кремнезем типу SBA-15 синтезували з використанням неіоногенного ПАВ як структуруючого агента, а потім його просочили ФВК, завантаження якою склало 10-70% [64]. У роботі [65] для отримання достатньо стабільного в присутності полярного розчинника гетерогенного катализатора ФВК вводили в SBA-15 за допомогою золь-гель технології. Також шляхом просочування мезопористого фосфату алюмінію ФВК було отримано катализатор 0-40%ФВК/ $AlPO_4$ [66]. На основі мезопористого молекулярного сита Al-MCM-41 ($Si/Al=20$), отриманого гідротермальним методом, було синтезовано катализатор 10-40%ФВК/Al-MCM-41 [67]. Біфункціональний катализатор на основі металоорганічного координаційного кристалічного полімеру мезопористої структури MIL-101 та ФВК також показав свою ефективність [68]. Запропоновано виготовлення гомогенних тонких каталітичних плівок 30%ФВК/ SiO_2 та 50%Nafion/ SiO_2 із сильними кислотними властивостями [69].

У роботах [70-77] досліджено екологічність катализаторів на основі ФВК та вивчена можливість їхнього повторного використання. Як напрямок

вирішення екологічної проблеми стічних вод, забруднених водорозчинними і перфорованими поверхнево активними речовинами та їх блоками, запропоноване використання ФВК у суміші з TiO_2 [78]. У роботі [79] запропонований метод підвищення каталітичної активності диоксиду титану застосуванням солі ФВК $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}$ як допанта для модифікації нанорозмірного TiO_2 з подальшим використанням отриманого $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ каталізатора для розкладу ацетону та метанолу до CO_2 і води. У роботі [80] вивчено процес фотокаталітичної деградації реактивного оранжевого 5 під дією ФВК у гомогенному розчині. Гетерогенна деградація хітозану з пероксидом водню під дією ФВК вивчена в роботі [81].

Таким чином, доцільним є формування полімерної системи завдяки використанню як каталізатора гетерополікислот структури Кеггіна, а саме, ФВК та ФМК, які проявляють високі значення селективності, активності та можливості повторного використання для багатьох типів реакцій, а також характеризуються екологічністю та є доступними.

1.3.3 Використання ГПК для отримання протонпровідних матеріалів. Високий рівень протонної провідності гетерополікислот спонукає використовувати їх при створенні електропровідних полімерних систем золь-гель методом або допуванням вихідного матеріалу гетерополікислотою, а також при створенні поліелектролітних комплексів, в яких полікатиони вихідного полімеру за рахунок електростатичної взаємодії зв'язуються з поліаніонами.

При допуванні полімерів, що містять у структурі ланцюгів атоми і групи з надлишком електронної густини на них, гетерополікислотою, протони кислоти локалізуються на найближчих таких атомах чи групах полімерних ланок (рис. 1.7) за рахунок:

- 1) слабкої взаємодії аніон ГПК – протон ГПК (чим сильніша кислота, тим слабша взаємодія між протоном та аніоном кислоти) та
- 2) електростатичних сил між H^+ та електронегативною групою полімерного ланцюга, наприклад, гідроксильною.

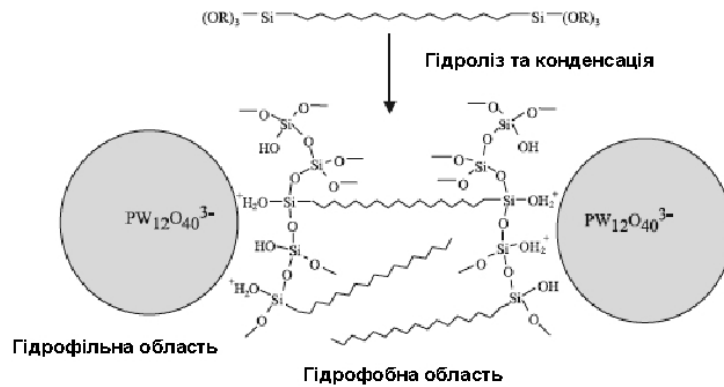


Рис. 1.7. Молекулярна взаємодія ФВК та полімерного ланцюга, що містить гідроксильні групи, згідно [3].

У зв'язку з вищеперечисленим, на сьогодні надзвичайно поширеним методом отримання протонпровідних мембран є використання гетерополікислот як джерела протонів. Зокрема, золь-гель методом на основі силсесквіоксанів синтезовано новий клас амфифільних органо-неорганічних гібридних мембран, які в подальшому доповано ФВК [82]. Показано, що їх рівень провідності можна регулювати кількістю введеної в систему ФВК та кількістю води, використаної для гідролізу мономерів. Стабільна провідність за температур вище 100°C , яка слабо залежить від відносної вологості, вказує на наявність провідних каналів у гнучких макромолекулах. Рівень провідності за температури 160°C досягає значення 10^{-2} См/см.

Золь-гель методом було синтезовано також протонпровідні гібридні мембрани на основі полідиметилсилоксану та оксиду цирконію [83]. Введення до їх складу ФВК спричиняє виникнення протонної провідності, максимальне значення якої $5 \cdot 10^{-5}$ См/см досягається за температури 150°C в умовах насиченої вологості. Термостабільність та гнучкість вказаних мембран зберігається до температури 300°C . Продовження даного напрямку відображено в роботі [84]. Як оксиди металу крім оксиду цирконію було використано також оксид титану. Обробка мембран ультразвуком дозволила досягнути рівня провідності $7,7 \cdot 10^{-2}$ См/см, що є прийнятним для застосування в паливних елементах.

Запропоновано нановолоконну мембрану для паливних елементів на основі полівініліденфториду та ФВК. Мембрана отримана методом електроспінінгу суміші компонентів. При додаванні максимально досліджуваного вмісту ФВК (12,8%) кристалічна фаза полівініліденфториду змінюється з α на β -фазу. Рівень протонної провідності таких мембран змінюється в залежності від кількості ФВК та температури, досягаючи максимального значення $4,5 \cdot 10^{-4}$ См/см при температурі 65°C для зразка, що містить 6,7% ФВК [85].

Запропонована протон-обмінна мембрана на основі кремнійвмісних поліакрилатних наночасток: протонна провідність таких гібридних мембран зростає з підвищенням вмісту ФВК до 30% та температури від 25 до 80°C і досягає максимального значення $4,1 \cdot 10^{-2}$ См/см [86]. Також, шляхом полімеризації піролу на поліестері у присутності ФВК отримано, згідно результатів циклічної вольтамперометрії, електроактивний матеріал [87].

Були приготовані та оцінені в ролі новітніх протон-провідних мембран для метанольного паливного елемента гомогенні поліелектролітні комплекси хітозану та ФВК, де ФВК фіксується завдяки сильним електростатичним взаємодіям, що запобігає зменшенню рівня провідності внаслідок розчинення та виведення її з поліелектролітного комплексу. Мембрани є термічно стабільними до температури 210°C . За температури 80°C можна досягнути рівня провідності $0,024$ См/см [40]. Схожа робота виконана при використанні трьох типів ГПК: ФВК, ФМК та КВК. Найвищий рівень провідності характерний для мембрани на основі ФМК ($0,015$ См/см при 25°C) [4].

Протонпровідні гібридні матеріали, отримані золь-гель методом на основі функціоналізованого поліпропіленгліколем етоксисилану, містять ФВК як джерело протонів. Протонна провідність на рівні 10^{-3} См/см за кімнатної температури є однією із характеристик, що вказує на можливість застосування їх як мембран метанольних паливних елементів [88].

Ряд робіт виконано з використанням як основи для мембран поліетиленоксиду або схожих за хімічною будовою сполук. Зокрема, було

отримано протон-провідні органо-неорганічні нанокompозитні гібридні полімерні мембрани SiO_2 /полімер (де полімер – поліетиленоксид, поліпропіленоксид або політетраметиленоксид). Матеріали було синтезовано золь-гель методом у формі тонких гнучких плівок, з подальшим допуванням кислотними речовинами: ФВК та монододецилфосфатом. Їх термічна стабільність досягає значення 250°C , провідність за температур понад 100°C – 10^{-4} См/см [3]. На основі поліетиленоксиду, політетраметиленоксиду та ізоціанатопріпілтриетоксисилану золь-гель методом синтезовано протонпровідні органо-неорганічні гібридні полімерелектролітні мембрани та, в подальшому, їх доповано ФВК [5]. Було досягнуто рівня протонної провідності 10^{-2} - 10^{-3} См/см у температурному діапазоні від кімнатної температури до 140°C в умовах насиченої вологості.

Для використання в H_2/O_2 паливних елементах запропонована композитна мембрана на основі фосфосилікатів, допованих сумішшю ФВК/ ZrO_2 . Мембрани є термічно стійкими до температур 400°C , а наявність пор розміром близько 3 нм дозволяє забезпечити стійкий рух протонів крізь отриманий матеріал [89].

У роботі [90] синтезовано органо-неорганічні композитні мембрани з частково аліфатичних сульфонованих поліімідів та гетерополікіслот, які поєднують високу протонну провідність гетерополікіслоти та механічні властивості полімерної плівки. Приведені мембрани, з врахуванням їх високої термостабільності та відносно низької вартості, є претендентами на заміну мембран Нафіон для роботи за температури 100°C .

Композитні мембрани ФВК/кополімер полі(арилетернітрилкетонів) сульфований [91] є термостабільними до температур понад 200°C . Максимальне значення провідності, якого вдалось досягнути для мембрани зі вмістом ФВК 60%, складає 0,16 См/см за температури 80°C . Вдалось досягнути значення провідності 0,17 См/см при вмісті у вказаних мембранах 10% ФВК за температури 90°C та відносної вологості 100% [92].

Новий вид органо-неорганічних композитних мембран на основі сульфонованого поліетерсульфону Кардо з прикріпленою ФВК запропоновано в роботі [93]. Дослідження мембран методами інфрачервоної спектроскопії, ширококутового випромінювання рентгенівських променів та скануючої електронної мікроскопії вказали на специфічну взаємодію часточок гетерополікислоти з полімерною матрицею та гомогенний розподіл ФВК у матриці. Мембрани, згідно даних термогравіметричних досліджень, стабільні до температур 200°C; їх рівень провідності за температур 90-110°C такий же, як і для мембрани Нафіон. Протонпровідні гібриди на основі кремнійвмісних сульфонованих полістирен/акрилатах та ФВК [94] також є термостабільними до температур 200°C. Введення ФВК у такі мембрани є можливим завдяки взаємодії між полімерною основою та гетерополікислотою.

Були отримані гнучкі композитні електроліти на основі CsHSO_4 - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ та сульфонованого полі(етеретеркетону). В їх матриці, внаслідок механохімічної обробки, утворювалась частково цезій-заміщена ФВК складу $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, що значно покращувала електрохімічні властивості отриманих матеріалів, сприяючи перенесенню протонів [95].

Рентгенографічні дослідження протон-провідних органо-неорганічних гібридних матеріалів на основі сульфонованого полі(етеретеркетону) та ФВК показали рівномірність розподілу гетерополікислоти в них, що зумовлено можливістю кислоти розчинятись у полімерній матриці практично на молекулярному рівні [96]. Також проведено дослідження структури протонпровідних полімерних мембран на основі сульфонованого полі(етеретеркетону), що містить ФМК, методами мало- та ширококутових рентгенівських досліджень [97]. Показано, що впродовж процесу розподілу в полімерному матеріалі гетерополікислота кристалізується. У випадку присутності в мембрані ZrO_2 кристалізація ФМК не спостерігається.

Композитна мембрана на основі полівінілового спирту при введенні ФВК характеризується рівнем протонної провідності до $6,27 \cdot 10^{-3}$ См/см за

кімнатної температури, у той час як проникність по метанолу знаходиться в інтервалі від $1,28 \cdot 10^{-7}$ до $4,54 \cdot 10^{-7}$ см²/с [98]. У роботі [99] протонпровідні гібридні мембрани отримано методом змішування розчинів полівінілового спирту та ФВК. Показано, що при підвищенні вмісту ФВК до 20% водопоглинання та проникність по метанолу повільно зростають, а потім, навпаки, зменшуються аж до вмісту ФВК 90%. Проникність по метанолу вказаних мембран значно нижча, ніж у випадку Нафіон-115; їх протонна провідність знаходиться на рівні 10^{-4} См/см.

У роботі [100] оцінено вплив розміру часток ФВК, введених у склад мембрани Нафіон, на опір отриманої мембрани: зменшення з 1-2 мкм до 30 нм призвело до зменшення опору мембрани товщиною 25 мкм з 0,22 Ом/см² до 0,16 Ом/см² за температури вимірювань 120°C та відносної вологості 35%.

Мембрани Нафіон/SiO₂/ФВК та Нафіон/SiO₂ були досліджені для використання як протонообмінні мембрани в H₂/O₂ паливних елементах, що працюють за температур понад 100°C [101]. Показано, що SiO₂ та ФВК сумісні з мембраною Нафіон. Протонна провідність композитних мембран за високих температур та 100% вологості є співрозмірною з провідністю, власне, Нафіону, проте при менших значеннях вологості провідність є значно вищою завдяки присутності SiO₂ та ФВК. Гібридна композитна мембрана Нафіон/SiO₂, допована ФВК або КВК, була досліджена для застосування в метанольних паливних елементах, працюючих за температури 145°C [102]. Використання КВК та SiO₂ дозволило отримати органо-неорганічну композитну мембрану на основі полібензimidазолу, яка, після витримки в фосфорній кислоті, показала значення протонної провідності $2,23 \cdot 10^{-3}$ См/см за температури 160°C та відносної вологості 100% [103].

У роботі [104] солі цезію Cs₂SO₄, Cs₂CO₃, CsHSO₄ та ФВК·6H₂O були механічно подріблені для синтезу хімічно стійких композитів, в об'ємі яких утворюється частково заміщена сіль ФВК складу Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. Дослідження їх провідності в умовах насиченої вологості та в атмосфері азоту в широкому температурному інтервалі показало перспективність їх

використання в електрохімічних приладах, що використовуються в широких температурних інтервалах та значеннях вологості, також показано значну залежність протонної провідності від типу цезієвої солі. Зокрема, провідність композиту $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ФВК}$ за температури 60°C та вологості 90% досягає значення $1 \cdot 10^{-2}$ См/см. Провідність композиту $90\text{CsHSO}_4 \cdot 10\text{ФВК}(\%, \text{моль})$, отриманого механічним подрібненням суміші компонентів, у сухій атмосфері азоту в температурному інтервалі $160-30^\circ\text{C}$ дорівнює $10^{-2}-10^{-4}$ См/см, у той час як рівень провідності CsHSO_4 при підвищенні температури вище 145°C знижується приблизно на 4 порядки [105].

Автори роботи [106] синтезували композити полібензімідазолу, що містять неорганічні протонні провідники, такі як ФВК, КВК та $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, з наступним допуванням H_3PO_4 . Встановлено залежність провідності цих матеріалів залежно від рівня допування, відносної вологості та температури. Зокрема, при рівні допування рівному 5,6 моль H_3PO_4 на один повторюваний фрагмент полібензімідазолу, за температури 200°C та відносної вологості 5%, провідність становить $6,8 \cdot 10^{-2}$ См/см. Вищий рівень провідності, а саме $9,6 \cdot 10^{-2}$ См/см, досягається для композиту, що містить 15% $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, за тих же умов. При використанні ФВК і КВК отримано гомогенні мембрани з хорошими механічними властивостями, їх провідність є вищою або знаходиться на тому ж рівні, що і для мембран на основі чистого полібензімідазолу за температури до 110°C .

Протонообмінні мембрани на основі полі(2,5-бензімідазолу), що містить ФМК та просочений H_3PO_4 , є стабільними до температури 200°C . Провідність такої мембрани з вмістом ФМК 45% досягає значення $3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 185°C . Таким чином, приведені мембрани є перспективними для використання у високотемпературних паливних елементах [24].

Для отримання протонпровідних матеріалів ще одним напрямком синтезу є введення в систему йонної рідини та гетерополікислот. Внаслідок взаємодії йонної рідини з сильнокислотою ФВК отримано гідрофільні гібриди, що містять у своїй структурі деяку кількість молекул води.

Молекули води, залишаючись до температур 80°C, спричиняють покращення рівня провідності в умовах безводної атмосфери азоту. Провідність вказаного електроліту досягає значення 0,04 См/см за температури 60°C [107]. Гібриди є стабільними до температур 400°C [108]. Також синтезовано органо-неорганічний протонпровідний композитний матеріал на основі йонної рідини 1-бутил-3-метилімідазол хлориду та ФВК. За температури 30°C та відносної вологості 96% вдалось досягнути значення протонної провідності $2 \cdot 10^{-3}$ См/см [109]. При введенні композитного електроліту на основі ФВК та йонної рідини 1-бутил-3-метилімідазол-тетрафлуороборат у полімерну матрицю полі(2-гідроксиетилметакрилату) провідність досягнула величини $8 \cdot 10^{-4}$ См/см за кімнатної температури та відносної вологості 96% [110].

У роботі [111] органо-неорганічні наноструктуровані матеріали отримано на основі суміші ФВК та гексадецилтриметиламонієвого хлориду. Композитні матеріали є термічно стабільними та характеризуються високими значеннями протонної провідності. Зокрема, внаслідок відпалення вихідного наноструктурованого матеріалу за температури 400°C, його протонна провідність за температури 150°C в умовах насиченої вологості досягла значення 0,01 См/см.

У роботі [112] протон-провідні композити ФВК/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ були використані як електроліти симетричних суперконденсаторів на основі поліаніліну. Їх ємність досягає значення 240 Ф/г за сили струму 6 мА, при чому зниження ємності після 1000 циклів є меншим ніж 10%.

Особливої уваги заслуговують роботи, в яких авторами наголошено на подвійній ролі гетерополікислоти. Наприклад, у роботі [113] досліджена гібридна мембрана сульфований поліефірефіркетон/ SiO_2 , допована ФВК. ФВК виконує двояку роль: каталізує гідроліз кінцевих етоксигруп поліетоксисилану (вихідна речовина для отримання SiO_2 золь-гель методом) і, після включення в мембрану, підвищує рівень протонної провідності. Нові композитні мембрани на основі полівініліденфториду і ФВК досягають рівня провідності 10^{-2} См/см при 70°C, є термостійкими та мають хороші механічні

властивості [114]. Присутність амінопропілтриметоксисілану у складі такої полімерної матриці зменшує поглинання води та втрати ФВК. Роль ФВК у приведеній роботі також двояка: ця ГПК використовується одночасно як каталізатор гідролізу сіланольних груп та як джерело протонів.

1.4 Обґрунтування напрямку досліджень

Огляд літератури показав, з однієї сторони, перспективність використання гетерополікислот для отримання полімерних протонпровідних матеріалів, які можуть бути використані як мембрани паливних елементів, що можуть працювати в температурному інтервалі до 200°C, забезпечуючи досягнення електропровідності на рівні 10^{-2} См/см, та характеризуючись при цьому задовільними механічними властивостями. При цьому, наведено приклади успішного використання ГПК, одночасно, як каталізатора при отриманні протонпровідного матеріалу, так і протонвмісної добавки. З іншої сторони, показано, що 1) висока сегментальна рухливістю ланок полімеру сприяє перенесенню катіону у випадку прикладання напруги до провідного полімерного матеріалу, 2) для досягнення високих значень йонної провідності бажаним є використання аморфних полімерних систем. Таким чином, можна очікувати, що епоксиполімерна матриця на основі аліфатичної смоли виконуватиме функцію протонпровідного середовища і сприятиме перенесенню протону. Проте, на сьогодні закономірності формування структури полімерних органо-неорганічних систем на основі епоксидних олігомерів та гетерополікислот не є вивченими в достатній мірі.

У зв'язку з вище наведеним постає задача встановити вплив структурної організації полімерних органо-неорганічних систем на основі епоксидних олігомерів та гетерополікислот на електрофізичні властивості таких систем, що, у свою чергу, дозволить контрольовано регулювати їхні властивості, зокрема значення електропровідності.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини

Як було зазначено в підрозділі 1.2, вибір вихідних сполук при створенні матеріалу з визначеними фізико-хімічними параметрами потрібно здійснювати виходячи з їх хімічної будови, при чому, для створення електроактивних епоксидних матеріалів доцільно зупинитись на аліфатичних олігомерах, які, внаслідок високого вмісту етерного кисню в їхніх ланцюгах, схожі за хімічною будовою на поліетиленоксид. Така будова епоксидних олігомерів приводить до отримання на їхній основі полімерних матеріалів із температурами склування нижче кімнатної. Таким чином, за нормальних умов, епоксидний полімер, отриманий на основі аліфатичних олігомерів, знаходиться у високоеластичному стані (з підвищеною рухливістю полімерних ланок), що, у поєднанні з наявністю етерного кисню, сприятиме переміщенню протонів, при їх наявності в полімерному матеріалі, крізь полімерну матрицю під дією електричної напруги за механізмом, схожим до приведенного на рис 1.3. Цікавим також видається дослідити системи на основі широко розповсюдженого ароматичного епоксидного олігомеру на основі дигліцидилового ефіру бісфенола А.

Виходячи з таких міркувань, як основу для формування полімерів використано ароматичний епоксидний олігомер на основі дигліцидилового ефіру бісфенола А (ЕД-20) та аліфатичні епоксидні олігомери: двофункціональний дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю (ДЕГ-1) і трифункціональний тригліцидиловий ефір поліоксипропілентріолу (ЛО).

Як твердник каталітичної дії та, в подальшому, джерело протонів у полімерному матеріалі, використано найсильніші гетерополікислоти Кегінової структури: фосфорвольфрамову ($H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$) та

фосформолібденову ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Також, як твердник, для порівняння, було використано поліетиленполіамін (ПЕПА).

Розчинником, для випадку тверднення епоксидних олігомерів розчином ГПК, була дистильована вода.

2.2 Формування полімерів на основі епоксидних олігомерів, гетерополікіслот та поліетиленполіаміну

Гетерополікіслоти (ГПК) та епоксидні смоли (ЕС) попередньо просушували у вакуумній шафі до досягнення сталості маси. Кристалічну ГПК (ФВК або ФМК) вводили в епоксидний олігомер (ЕД-20, ДЕГ-1, ЛО або суміш ЕД-20/ДЕГ-1 чи ЕД-20/ЛО) двома шляхами: 1) у вигляді водного розчину ГПК/вода різної концентрації (рис. 2.1, а); 2) у сухому вигляді (дрібнодисперсні частинки) (рис. 2.1, б). Сума мас епоксидних олігомерів та кристалічної гетерополікіслоти в усіх випадках приймалась рівною 100 мас.ч.

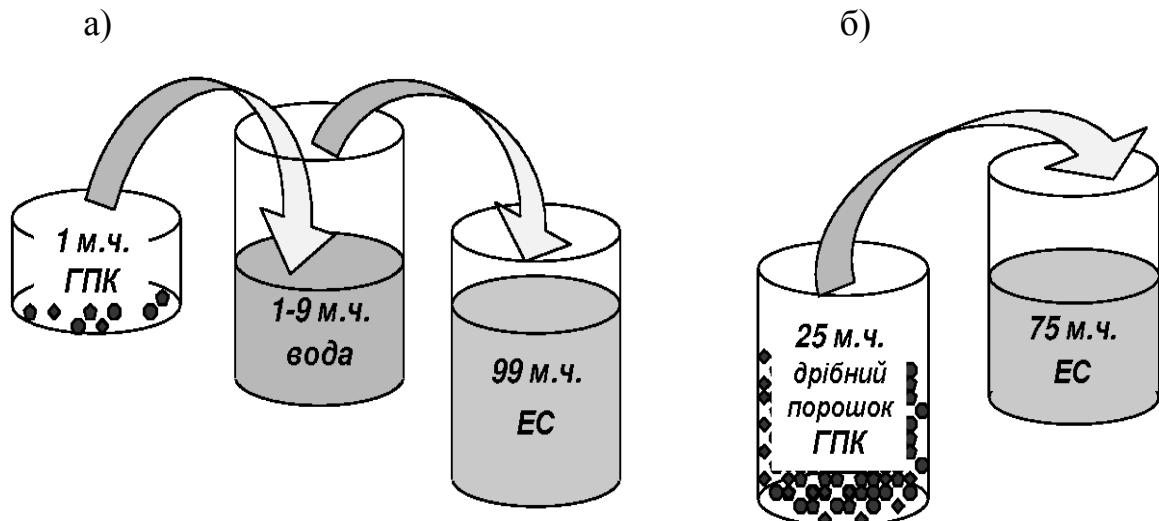


Рис. 2.1. Формування протонпровідних органо-неорганічних епоксиолімерних матеріалів при використанні ГПК у вигляді: а) водного розчину, б) дрібнодисперсного порошку.

2.2.1 Використання водних розчинів гетерополікислот як твердників. До ЕС або їх сумішей додавали водний розчин фосфорвольфрамової або фосформолібденової ГПК.

2.2.1.1 Епоксидні полімери, отримані при різному вмісті розчинника (води). Склад епоксидних полімерів, отриманих при різному вмісті розчинника, приведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

**Склади епоксидних полімерів,
отриманих при різному вмісті розчинника у вихідній суміші**

Епоксидний олігомер, мас.ч.	Гетерополікислота, мас.ч.	Вода, мас.ч.	Концентрація розчину, %
ЕД-20, або ЛО, або ДЕГ-1 99	ФВК 1	1	50
		1,5	40
		2	33
		3	25
		5	17
		7	13
		9	10
ЕД-20 99	ФМК 1	1	50
		1,5	40
		2	33
		3	25
		5	17
		9	10

Кристалічну ГПК (ФВК або ФМК) змішували з водою з отриманням розчину необхідної концентрації (від 50 до 10%, тобто при зміні масового співвідношення ГПК/вода від 1/1 до 1/9). Далі водні розчини гетерополікислот різних концентрацій вводили в епоксидну смолау таким

чином, щоб співвідношення ЕС/ГПК у досліджуваних системах дорівнювало 99/1 мас.ч. в усіх випадках, а вміст води у вихідній суміші варіювався від 1 до 9 мас.ч. Отриману суміш ретельно перемішували 3-5 хв і вміщували у тефлонові форми для отримання зразків полімерів у вигляді плівок товщиною 0,5-1мм. Протягом доби зразки знаходились при кімнатній температурі, далі їх витримували при температурі 80°C протягом 3 годин.

2.2.1.2 Епоксидні полімери, отримані при різному вмісті 50% розчину ФВК. Отримано епоксидні полімери на основі ароматичного епоксидного олігомеру ЕД-20. Вміст води та, одночасно, вміст ФВК, змінювався від 1 мас.ч. до 3 мас.ч. Отриману суміш ретельно перемішували 3-5 хв і вміщували у тефлонові форми для отримання зразків полімерів у вигляді плівок товщиною 0,5-1мм. Протягом доби зразки знаходились при кімнатній температурі, далі їх витримували при температурі 80°C протягом 3 годин.

Склад епоксидних полімерів, отриманих при використанні 50% розчину ФВК, приведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

**Склади епоксидних полімерів,
отриманих при використанні 50% розчину ФВК**

Епоксидна смола ЕД-20, мас.ч.	ФВК, мас.ч.	Вода, мас.ч.	Концентрація розчину, %
99	1	1	50
98	2	2	
97	3	3	

2.2.1.3 Епоксидні полімери, отримані при використанні суміші епоксидних олігомерів. Отримано епоксидні полімери на основі сумішей ароматичного та аліфатичного епоксидних олігомерів, а саме ЕД-20 + ДЕГ-1 та ЕД-20 + ЛО.

Співвідношення ЕС (суміш) / ФВК (тверда) / вода = 99 / 1 / 3 мас.ч. в усіх випадках. Отриману суміш ретельно перемішували 3-5 хв і вміщували у тефлонові форми для отримання зразків полімерів у вигляді плівок товщиною 0,5-1мм. Протягом доби зразки знаходились при кімнатній температурі, далі їх витримували при температурі 80°C протягом 3 годин. Склад епоксидних полімерів, отриманих при різному вмісті розчинника, приведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

**Склади епоксидних полімерів,
отриманих при використанні суміші епоксидних смол**

Суміш епоксидних олігомерів ЕД-20 + ДЕГ-1 або ЕД-20 + ЛО, мас.ч.	ФВК, мас.ч.	Вода, мас.ч.	Концентрація розчину, %
99 + 0 (4 / 0)	1	3	25
75 + 24 (3 / 1)			
49,5 + 49,5 (2 / 2)			
24 + 75 (1 / 3)			
0 + 99 (0 / 4)			

2.2.2 Використання як твердника фосфорвольфрамової гетерополікислоти у кристалічному стані. Кристалічну ФВК, висушену попередньо при 60°C під вакуумом, вводили в ароматичний епоксидіановий олігомер ЕД-20 за співвідношення 25/75 мас.ч. Отриману суміш розтирали у ступі до моменту помітного зростання в'язкості системи, тобто до початку процесу полімеризації, та вміщували у тефлонові форми для отримання зразків полімерів у вигляді плівок товщиною 0,5-1мм. Протягом доби зразки знаходились при кімнатній температурі, далі їх витримували при температурі 80°C протягом 3 годин.

2.2.3 Використання поліетиленполіаміну. Для порівняння було сформовано епоксидний полімер на основі епоксидіанового ароматичного олігомеру та поліетиленполіаміну у співвідношенні ЕД-20/ПЕПА=90/10 мас.ч. Отриману суміш ретельно перемішували 3-5 хв і вміщували у тефлонові форми для отримання зразків полімерів у вигляді плівок товщиною 0,5-1мм. Протягом доби зразки знаходились при кімнатній температурі, далі їх витримували при температурі 80°C протягом 3 годин.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія. ІЧ-спектри зразків були зареєстровані на ІЧ-спектрометрі «Tensor-37», фірми «Bruker» з Фур'є перетворенням в області хвильових чисел 650 – 4000 cm^{-1} для таблетованих із KBr порошоків епоксидно-неорганічних полімерних матеріалів відображенням на просвіт.

Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [115].

2.3.2 ЯМР-спектроскопія. ^{31}P ЯМР спектри знімали на приладі “Bruker Avance DRX 500” на частоті 400 та 500 МГц, відповідно, в ДМСО- d_6 чи CDCl_3 при 25°C. Як внутрішній стандарт була використана фосфорна кислота.

2.3.3 Методика рентгенографічних досліджень. Дослідження особливостей ближнього упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок епоксидних полімерів проведені методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера (на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок). Дослідження виконували в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром.

Величина періоду ближнього упорядкування фрагментів епоксидних міжвузлових молекулярних ланок при трансляції їх у просторі (середня

відстань між молекулярними ланками при розміщенні їх у просторі), розраховується згідно із рівнянням Брегга:

$$d = \lambda (2 \sin \theta_{max})^{-1}, \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного випромінювання анода рентгенівської трубки (для CuK_α -випромінювання $\lambda = 0,154$ нм).

2.3.4 Термомеханічні дослідження. Проводили на оригінальному обладнанні для термомеханічного аналізу в режимі пенетрації. Точність вимірювань складає 0,5 мкм. Зразок епоксинеорганічного полімерного матеріалу товщиною $l = 1$ мм і діаметром d не менше 6 мм розміщували на металеву експериментальну столику та натискали на нього металевим індентором з плоским кінцем діаметром $d = 3$ мм. Деформацію матеріалу реєстрували високоточним індукційним сенсором, аналоговий сигнал якого перекодовувався у цифрові дані за допомогою аналого-цифрового пристрою та аналізувався спеціальним програмним забезпеченням. Швидкість розігріву зразка була лінійною і складала $3^\circ\text{C}/\text{хв}$. Дослідження проводили в інтервалі від кімнатної температури до 300°C .

Термомеханічні криві просторово зшитих полімерів (рис. 2.2) мають три області механічної деформації під навантаженням: склоподібний стан нижче температури склування T_c , високоеластичний стан вище температури високоеластичності T_v і пластичний стан вище температури пластичного стану T_p . Оскільки незворотній процес термоокислювальної деструкції просторово зшитих полімерів має місце вище T_p , то T_p є мірою термостабільності полімеру. За температуру окремо взятого структурного переходу приймали температуру вираховану з перетину дотичних до кривої температурної залежності відносної деформації до і після структурного переходу.

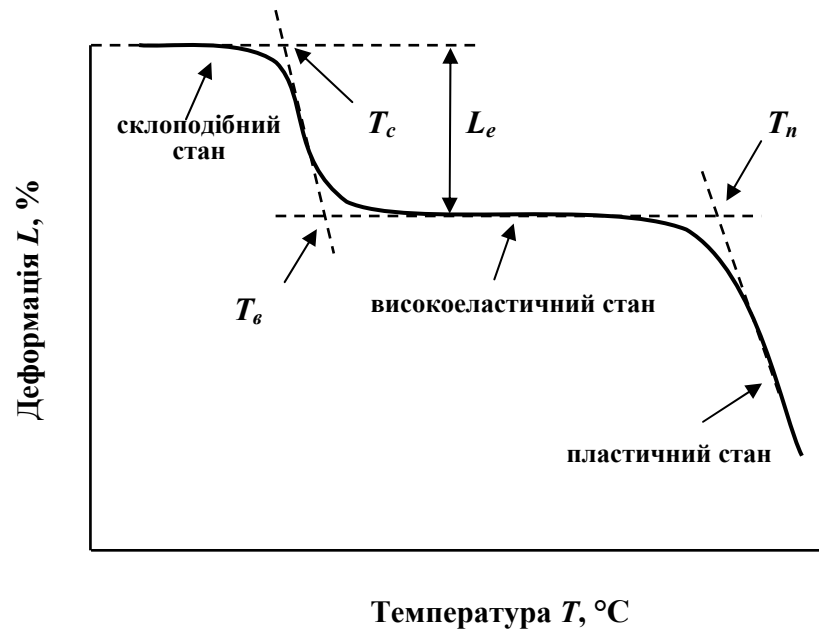


Рис. 2.2. Класична термомеханічна крива та параметри просторово зшитого полімерного матеріалу, згідно [116, 117].

Відносна деформація L , % визначалася із співвідношення:

$$L = (\Delta l / l_0) \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де Δl – деформація зразка в момент часу, мкм; l_0 – первісна товщина зразка, мкм.

Область вискоеластичного стану полімеру на термомеханічній кривій характеризується модулем вискоеластичності E_e (теоретичне значення тиску, що призводить до значення деформації 100% за температури T_e):

$$E_e = (F / L_e) \cdot 100 \quad (2.3)$$

де L_e – рівноважне значення вискоеластичної деформації під дією тиску F , МПа, що досягається внаслідок переходу полімеру зі склоподібного стану до вискоеластичного, %.

Кількість сегментів (вузлів зшивки) в одиниці об'єму n_c (моль/см³) розраховується:

$$n_c = \rho / M_c \quad (2.4)$$

де ρ – густина полімеру (г/см³), $\rho = 1,205$ г/см³, M_c – молекулярна маса сегмента між сусідніми вузлами полімерної сітки, г/моль. M_c визначається за формулою [116]:

$$M_c = \frac{3R\rho T_e \Delta l_e S}{l_0 F} \quad (2.5)$$

де ρ – густина полімеру (г/см³), $\rho = 1,205$ г/см³, R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль · К), T_e – температура переходу в високоеластичний стан, К, Δl_e – деформація зразку при досягненні високоеластичного стану, мкм, l_0 – початкова товщина зразка в склоподібному стані, мкм, S – площа зразка, см², F – сила, прикладена до зразка, що для проведених досліджень рівна 1 Н.

2.3.5 Диференціальна сканувальна калориметрія. Теплофізичні характеристики вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії. Калориметричні вимірювання проводили на приладі TA Instruments DSC Q2000, що знаходиться в Центрі Колективного Користування науковими Приладами НАН України на базі Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, в інтервалі температур від -50 до +200°C за швидкості нагрівання 10 °С/хв. Температури склування (T_c) визначали як середину переходу склування на ДСК кривих при другій прогонці.

2.3.6. Вимірювання електропровідності при постійному струмі. Електропровідність епоксидних полімерних матеріалів вимірювалася при постійному струмі двохелектродною схемою при температурі 20±2 °С за допомогою тераомметра Е6-13А Радіотехніка

(Рига, Литва) при накладанні напруги рівної 100 В. Для досліджень використовували зразки у вигляді шайб діаметром $d=30$ мм та товщиною $l=1,0$ мм. Виміряне за допомогою тераометру значення опору перераховували в електропровідність σ_{dc} (См/см) за формулою:

$$\sigma_{dc} = h / (R \cdot S), \quad (2.6)$$

де R – опір зразку, Ом, h – товщина зразку, см, S – площа зразку, см²

2.3.7 Широкопasmугова діелектрична релаксаційна спектроскопія. Діелектричні спектри реєстрували на діелектричному аналізаторі високого розширення “Novocontrol Alpha High Resolution Dielectric Analyzer” у комбінації з “Novocontrol Quatro Cryosystem”, що обладнана двоелектродною схемою (Лабораторія полімерних та біоматеріалів університету Клод Бернард Ліон 1), у частотному діапазоні 10^{-1} – 10^7 Гц і температурному інтервалі від -40 до $+200$ °С. Швидкість нагрівання становила 5 °С/хв. Зразки для вказаних досліджень були виготовлені у вигляді шайб діаметром $d=30$ мм та товщиною $l=1,0$ мм. Дані проаналізовано з використанням програмного забезпечення “Novocontrol WinDETA” версії 3.8.

2.3.8 Оптична мікроскопія. Трансмісійна оптична мікроскопія виконувалась на оптичному мікроскопі Carl Zeiss Primo Star, що знаходиться в Центрі Колективного Користування науковими Приладами НАН України на базі Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Оптичне збільшення змінювали в межах $40\times$ - $1000\times$. Плівки органо-неорганічних полімерних систем були товщиною до $1,0$ мм. Роздільна здатність мікроскопа 1 мкм, похибка вимірювань $0,01\%$.

2.3.9 Диференціальний термогравіметричний аналіз. Дослідження термостійкості та термоокислювальної деструкції органо-неорганічних полімерних систем проводили методом ТГА (модуль ТГА – TGA Q50) за допомогою термогравіметричного аналізатора ТА

Instruments Thermogravimetric analyzer TGA 2950 у повітрі в інтервалі температур 20 – 900°C зі швидкістю розігріву 10 °C/хв. Маса зразків була 5 мг. Помилка визначення зміни маси складала 0,1%.

2.3.10 Дослідження сорбційних властивостей. Дослідження сорбційних властивостей органо-неорганічних систем проводилось гравіметричним методом. Зразки епокси-неорганічних полімерних матеріалів діаметром $d=30$ мм та товщиною $h=1$ мм були зважені з точністю до 0,0002 г та занурені у сорбат (дистильовану воду) на певний проміжок часу. Надалі їх виймали, зайвий сорбат з поверхні кожного зразка видаляли фільтрувальним папером, після чого зразок знову зважувався на аналітичних вагах і занурювався у сорбат для подальшої експозиції. Водопоглинання епокси-неорганічних композицій, отверджених ФВК, досліджували протягом 289 діб у дистильованій воді за постійної температури 22 °C.

Водопоглинання W (%) розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

де m_1 – маса зразка після експозиції у воді, г; m_0 – початкова маса сухого зразка, г.

2.3.11 Статистична обробка результатів експерименту. На експериментальні результати та на результати розрахунків впливає багато зовнішніх та внутрішніх факторів, які призводять до появи деякої похибки у кінцевих результатах досліджень [118]. До зовнішніх факторів, які є об'єктивними і невіддільними людиною, належать систематичні похибки та похибки засобів вимірювання. Систематичні похибки зумовлені дією незмінних за величиною та напрямом факторів, вони є постійними або змінюються за відомими законами, а похибки засобів вимірювання визначаються конструкцією обладнання та якістю його

виготовлення. Похибки засобів вимірювання враховуються під час обробки результатів за даними наведеними у інструкціях до обладнання [118].

Внутрішні ж фактори є суб'єктивними і залежать від дослідника, до них належать випадкові похибки, промахи, похибки вимірювань та розрахунків [118]. Оскільки випадкові похибки та промахи не є сталими, то для зменшення їх впливу на кінцеві результати необхідно збільшити кількість вимірювань. Оптимальною, враховуючи ймовірність повторення та складність додаткових вимірювань, вважається кількість у межах 3-5 вимірювань.

Відповідно до способу вираження, змісту та критерію оцінки точності вимірювання та розрахунків, розрізняють абсолютні та відносні похибки. Абсолютна похибка – це така похибка вимірювання, яка виражена в одиницях вимірюваної величини:

$$\Delta x_1 = X - x_1 \quad (2.8)$$

де x_i – значення, здобуте при одному з вимірювань, X – істинне значення вимірюваної величини. Запис $T=22\pm 1$ °C означає, що вимірювана величина T визначена лише в інтервалі $21 \leq T \leq 23$ °C.

Абсолютна похибка не повністю характеризує якість вимірювання. Важливим в оцінці якості вимірювання є не саме значення похибки, а те, яку частину вимірюваної величини воно становить [118]. Тому для оцінки якості вимірювань користуються відносною похибкою, яка є відношенням абсолютної похибки вимірювань до істинного значення вимірюваної величини:

$$\gamma = \frac{\Delta x_1}{X} \quad (2.9)$$

Відносна похибка виражається у відносних одиницях або процентах. Оскільки істинне значення вимірюваної величини X залишається невідомим, то похибку вимірювань та розрахунків можна оцінити лише наближено [118].

Нехай у результаті повторюваних вимірювань фізичної величини маємо послідовні значення:

$$X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$$

Подамо результат n вимірювань у вигляді:

$$\Delta x_1 = x_1 - X; \Delta x_2 = x_2 - X; \dots; \Delta x_i = x_i - X; \dots; \Delta x_n = x_n - X.$$

Підсумовуючи члени отримаємо:

$$X - X_c - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta x_i \quad (2.10)$$

де X_c – середнє арифметичне значення вимірюваної величини

$$X_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.11)$$

При великій кількості вимірювань випадкові відхилення Δx_i однакові за модулем, але різні за знаком, зустрічаються однаково часто [118]. Тому

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta x_i \right) = 0 \quad (2.12)$$

Тоді $X = X_c$. Отже, при $n \rightarrow \infty$ істинне значення фізичної величини дорівнює середньому арифметичному.

Внаслідок скінченності числа вимірювань n у реальній практиці, завдання зводиться до оцінки ступеня наближення вимірюваного та обчислюваного значення до істинного [118]. Найпоширенішою у цьому випадку є оцінка за допомогою обчисленої за формулою Гаусса середньоквадратичної абсолютної похибки (X^*), яка досить надійно визначається при невеликій кількості похибок n [119]:

$$X^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}{n}}$$

Таким чином, коли X^* розраховується по формулі (2.13) за експериментальними даними, то у формулі (2.9) для визначення середньоквадратичної відносної похибки використовують значення $\Delta x_i = X^*$.

Результати обчислень середньоквадратичних відносних похибок вимірювань для різних методів дослідження властивостей епоксинеорганічних систем, отримані для нашого випадку, наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Похибки використаних методів дослідження

Метод дослідження	Похибка, %
Рентгенографічні дослідження	1,9
Термомеханічний аналіз	5,4
Диференційна сканувальна калориметрія	1,7
Електропровідність при постійному струмі	8,7
Широкосмугова діелектрична релаксаційна спектрометрія	0,6
Термогравіметричний аналіз	0,4
Аналітичне зважування	1,8

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА ЕПОКСИ-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ГПК

3.1 Реакція гомополімеризації ЕС

При формуванні органо-неорганічної епоксидної полімерної системи в першу чергу викликає увагу співвідношення ЕС/твердник. У таблиці 3.1 приведено мольні та еквівалентні співвідношення ЕС/ГПК, з врахуванням молекулярних мас вказаних реагентів, для випадку використання водних розчинів ГПК, де масові співвідношення ЕС/ГПК знаходились у межах від 99/1 до 97/3 мас.ч. Зокрема, для системи ЕД-20/ФВК=99/1 мас.ч. на один протон ФВК припадає 547 епоксидних груп епоксидіанового олігомера ЕД-20, для ФМК ця кількість становить 380.

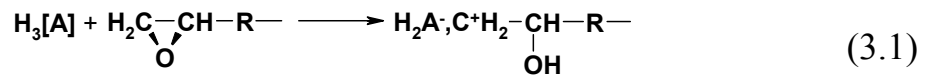
Таблиця 3.1

Співвідношення ЕС/ГПК для епокси-неорганічних полімерів, отриманих з використанням водних розчинів ГПК

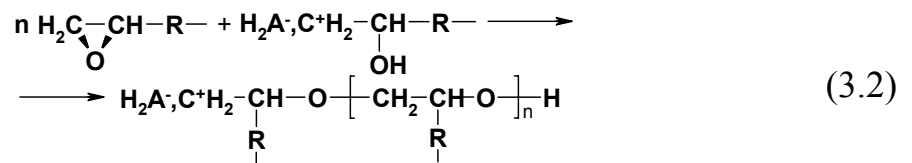
ЕС/ГПК	Співвідношення		
	мас.ч.	моль	г-екв
ЕД-20/ФВК	99/1	820/1	547/1
	98/2	406/1	271/1
	97/3	268/1	179/1
ЕД-20/ФМК	99/1	570/1	380/1
ДЕГ-1/ФВК	99/1	824/1	550/1
ЛО/ФВК	99/1	392/1	392/1

Такі значення співвідношення (г-екв) свідчать про каталітичний вплив ГПК на тверднення ЕС. У таких системах ГПК, як сильний кислотний

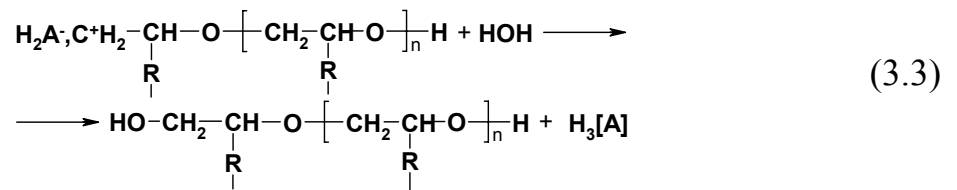
каталізатор, викликає значну поляризацію зв'язків в епоксидному кільці і утворює активний центр. Тобто, відбувається ініціювання полімеризації:



Завдяки взаємодії активного центру з епоксидними олігомерами відбувається ріст ланцюга:



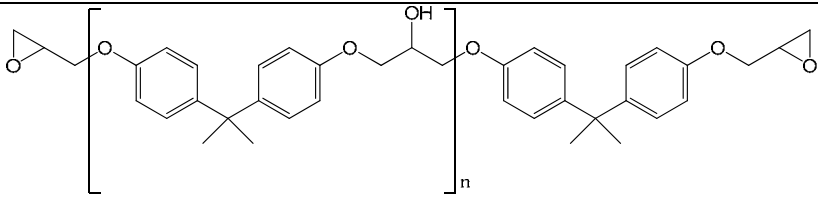
який обривається при взаємодії з водою:



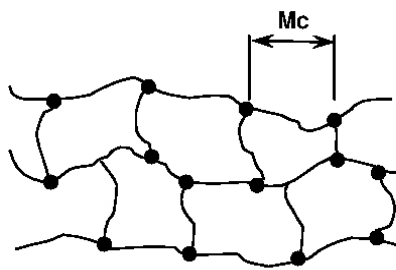
де R – залишок епоксидного олігомера, на основі якого (суміші яких) сформовано полімерну органо-неорганічну систему. Хімічні формули ароматичного (ЕД-20) та аліфатичних (ДЕГ-1 та ЛО) епоксидних олігомерів приведені в таблиці 3.2.

Таким чином, відповідно реакції (3.2), утворюється зшитий епоксидний полімер, що підтверджується також стійкістю систем до дії розчинників як органічної так і неорганічної природи (зразки, отримані на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, витримували протягом одного року в дистильованій воді, протягом 30 днів у диметилформаміді та етилацетаті; при цьому зразки дещо набухали, залишаючись цілісними). Окремі ланки сітки в процесі формування полімерної системи обриваються у відповідності з реакцією 3.3. При зростанні вмісту води у вихідній суміші сітка полімеру перетворюється з густозшитої (рис. 3.1, а) на рідкозшиту (рис. 3.1, б), тобто збільшується середня молекулярна маса ланок M_c між вузлами зшивки.

**Епоксидні олігомери, на основі яких синтезовано
протонпровідні епоксиполімерні системи**

Олігомер	Хімічна формула та назва	M _c , г/моль
ЕД-20	 <p align="center">ароматичний епоксидний олігомер</p>	374
ДЕГ-1	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ <p align="center">дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю, аліфатичний двофункціональний епоксидний олігомер</p>	372
ЛО	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{CH}_2-\text{CH}-\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}\right.$ <p align="center">тригліцидиловий ефір поліоксипропілентріолу, аліфатичний трифункціональний епоксидний олігомер</p>	782

а)



б)

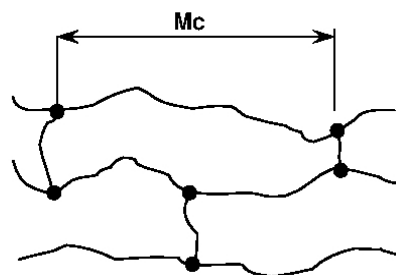


Рис. 3.1. Сітка епоксиполімерного матеріалу, утворена внаслідок тверднення водним розчином гетерополікислоти при а) низькому, б) високому вмісті води у вихідній суміші.

3.2 Структура полімерних систем, отриманих на основі ароматичного олігомера ЕД-20 та водних розчинів гетерополікислот

3.2.1 Роль води у вихідній суміші, враховуючи вище приведені міркування, зводиться до наступного:

- вода є розчинником каталізатора (ГПК) і сприяє його розподілу в епоксидній смолі на молекулярному рівні;
- викликає обриви епоксидного ланцюга в процесі полімеризації, впливаючи таким чином на M_c і, відповідно, густину зшивки ρ_c епоксидної матриці;
- сприяє розподілу температури в об'ємі вихідної суміші, яка зростає в ході реакції полімеризації ЕС, що в свою чергу запобігає локальним розігрівам суміші.

3.2.2 Дослідження будови епокси-неорганічних систем методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. Як видно з рис. 3.2, на ІЧ-спектрі епоксифосфорвольфрамових полімерів зникає смуга 915 см^{-1} коливань епоксидних груп (спектр 1), і, замість неї з'являється смуга 1107 см^{-1} (спектр 2), яка є характерною для коливань (C–O–C) груп, що свідчить про рівень ступеня конверсії близько 100%. Також в ІЧ-спектрі продукту полімеризації з'являється інтенсивна смуга з максимумом при 3414 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням гідроксильних груп [115]. Її зміщення і форма свідчать про проходження реакції з утворенням полімерних ланцюгів зі зв'язаними гідроксильними групами, що відповідає обриву ланцюга при взаємодії активних центрів з молекулами води. ІЧ-спектри узгоджуються з приведеною вище схемою протікання реакції полімеризації.

Також слід відмітити, що на стадії обриву ланцюга (реакція 3.3) вивільняється ГПК, яка залишається у структурі полімерної матриці в молекулярному стані, та протони якої в подальшому надають матеріалу протонної провідності. Зокрема, дані ЯМР-спектроскопії (^{31}P), приведені на рис. 3.3, підтверджують, що основна частина молекул ГПК залишається в

молекулярному стані: при величині хімічного зсуву -19 ppm спостерігається пік, який є характерним для молекул фосфорвольфрамової гетерополікислоти, як при дослідженні водного розчину ФВК (крива 2), так і для твердотілого полімерного зразка (крива 1).

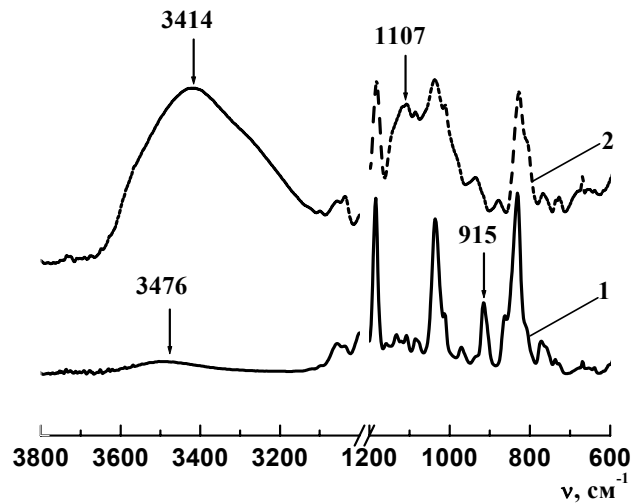


Рис. 3.2. ІЧ-спектри поглинання епоксидіанової ароматичної смоли ЕД-20 (1) та органо-неорганічної полімерної системи складу: ЕД-20/ФВК/вода=99/1/9 мас. ч. (2).

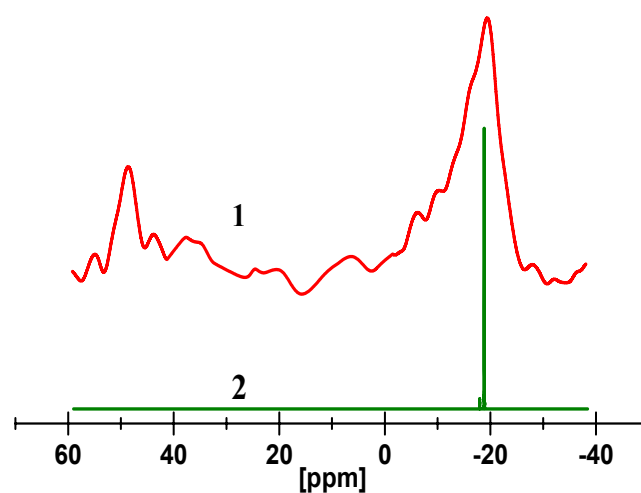


Рис. 3.3. Дані ЯМР-спектроскопії (^{31}P), отримані для (1) полімерної системи складу ЕД-20/ФВК/вода=99/1/3 мас.ч. та (2) водного розчину ФВК.

Це доводить, що в полімерній матриці знаходиться вивільнена ФВК, яка і є джерелом протонів.

3.2.3 Термомеханічні дослідження структури епоксинеорганічних систем.

3.2.3.1 Вплив води у вихідній суміші на структурні параметри. Проведено термомеханічні дослідження для систем ЕД-20/ГПК/вода, що отримані з використанням 50-10% водного розчину ФВК (рис. 3.4, а) та ФМК (рис. 3.4, б) та сталим вмістом ГПК (1 мас.ч.) (вміст води у вихідній суміші при цьому змінювався з 1 до 9 мас.ч.) та, для порівняння, досліджено епокси-амінну систему ЕД-20/ПЕПА=90/10 мас.ч.

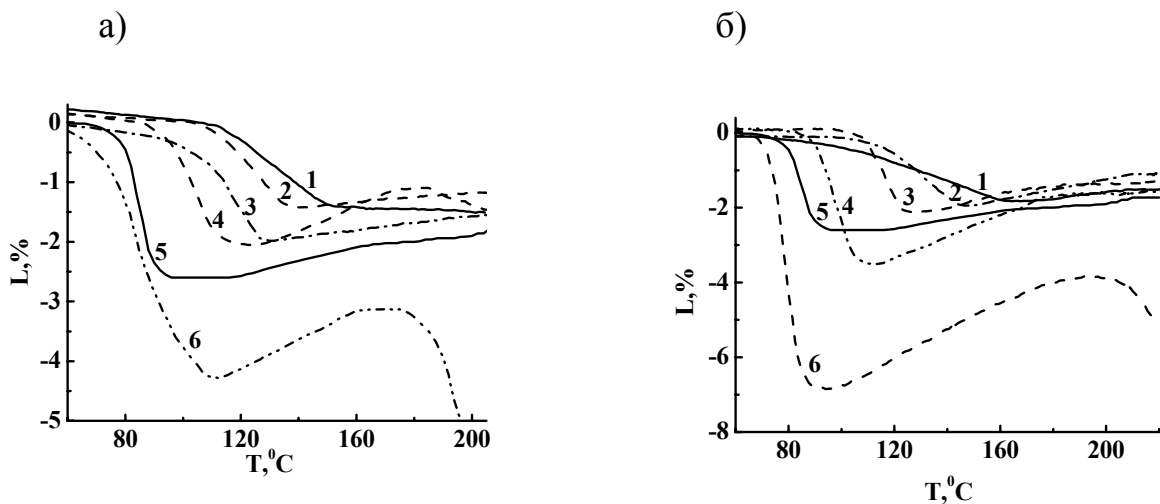


Рис. 3.4. Термомеханічні криві для органо-неорганічних полімерних систем наступних складів: ЕД-20/ГПК/вода 1 – 99/1/1; 2 – 99/1/1,5; 3 – 99/1/2; 4 – 99/1/3; 6 – 99/1/5 мас.ч., де ГПК є: а) ФВК; б) ФМК та епоксиамінного полімеру: 5 – ЕД-20/ПЕПА=90/10 мас.ч.

Вплив концентрації водного розчину гетерополікислоти (вмісту води у вихідній суміші) на термомеханічні характеристики: температуру склування T_c , температуру високоеластичності T_v , температуру пластичного стану T_p , модуль високоеластичності E_e , середню молекулярну масу між вузлами зшивки M_c , густину зшивання ρ_c , які визначено згідно принципів та формул підрозділу 2.3.4, приведено в таблиці 3.3.

**Термомеханічні характеристики епоксидних полімерних систем,
залежно від типу твердника та вмісту води у вихідній суміші**

Склад, мас.ч.	Концентрація водного розчину ГПК, %	T _с , °C	T _в , °C	T _п , °C	E _с , МПа	M _с , г/моль	n _с 10 ³ , моль/см ³
ЕД-20/ФВК/вода							
99/1/1	50	115	144	>300	76,9	163	7,39
99/1/1,5	40	106	138	>300	66,7	185	6,51
99/1/2	33	100	128	>300	50,0	241	5,00
99/1/3	25	97	115	>300	43,5	268	4,50
99/1/5	17	71	102	183	22,2	508	2,37
99/1/9	10	55	78	178	4,5	2344	0,51
ЕД-20/ФМК/вода							
99/1/1	50	-	165	>300	52,6	191	4,82
99/1/1,5	40	113	145	>300	49,8	253	4,77
99/1/2	33	107	123	>300	45,3	263	4,58
99/1/3	25	90	104	278	26,5	427	2,82
99/1/5	17	72	86	210	13,6	791	1,52
99/1/9	10	54	67	130	4,4	2338	0,52
ЕД-20/ПЕПА (для порівняння)							
90/10	-	80	89	270	38,4	283	4,26

Таким чином, зростання концентрації водного розчину з 10% до 50% при сталому вмісті ГПК (зменшення вмісту води у вихідній суміші з 9 до 1 мас.ч.) приводить до:

- підвищення температур склування для систем ЕД-20/ФВК/вода (з 55 до 115°C) та ЕД-20/ФМК/вода (з 54 до 113 °C);

- зростання T_c для систем ЕД-20/ФВК/вода (з 78 до 144°C) та ЕД-20/ФМК/вода (з 67 до 165 °C);
- епокси-неорганічні полімерні системи з низьким вмістом води у вихідній суміші, а саме 1-3 мас.ч. для систем ЕД-20/ФВК/вода та 1-2 мас.ч. для систем ЕД-20/ФМК/вода, не переходять в пластичний стан до температури 300°C;
- модуль високоеластичності E_c зростає приблизно в 17 раз у випадку полімерної системи ЕД-20/ФВК/вода та в 12 раз у випадку ЕД-20/ФМК/вода, що відбувається внаслідок підвищення кількості з'єднань в одиниці об'єму (густини зшивки n_c); середня молекулярна маса між вузлами зшивки M_c зменшується зі збільшенням величини n_c , наближаючись при цьому до теоретичного значення $M_c=125$ г/моль у випадку граничного зшивання епоксидного олігомера ЕД-20;
- органо-неорганічні полімерні системи ЕД-20/ГПК/вода, отримані з використанням малих кількостей води у вихідній суміші (до 3 мас.ч.), характеризуються кращими термомеханічними показниками в порівнянні з системою ЕД-20/ПЕПА.

3.2.3.2 Вплив 50% розчину ФВК у вихідній суміші на структурні параметри епокси-неорганічних систем. Проведено термомеханічні дослідження для систем ЕД-20/ФВК/вода, що отримані з використанням 50% водного розчину ФВК (вміст ФВК та, одночасно, води змінювався з 1 до 3 мас.ч.) (рис. 3.5) та, для порівняння, досліджено епоксиамінну систему ЕД-20/ПЕПА.

Вплив 50% водного розчину ГПК у вихідній суміші на термомеханічні характеристики: температуру склування T_c , температуру високоеластичності T_b , температуру пластичного стану T_p , модуль високоеластичності E_c , середню молекулярну масу між вузлами зшивки M_c , густину зшивання n_c , які визначено згідно принципів та формул підрозділу 2.3.4, приведено в таблиці 3.4.

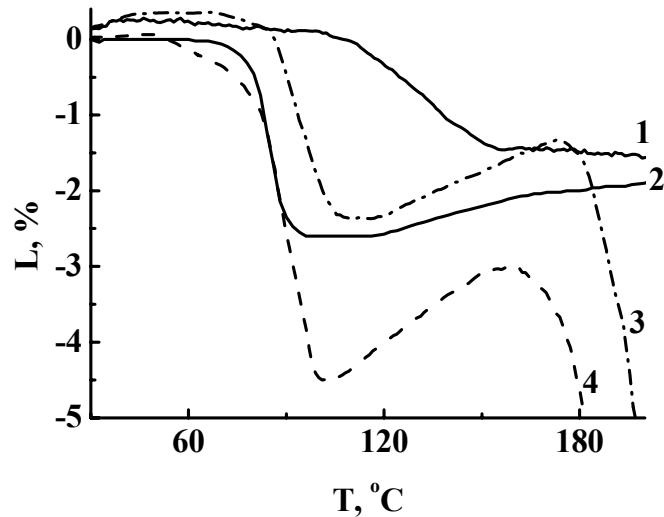


Рис. 3.5. Термомеханічні криві для орґано-неорґанічних полімерних систем наступних складів: ЕД-20/ФВК/вода 1 – 99/1/1; 2 – 98/2/2; 4 – 97/3/3 мас.ч.; та епоксидного полімеру: 5 – ЕД-20/ПЕПА=90/10 мас.ч.

Таблиця 3.4

**Термомеханічні характеристики епоксидних полімерних систем,
залежно від типу твердника та вмісту води у вихідній суміші**

Склад, мас.ч.	Концентрація водного розчину ГПК, %	T_c , °C	T_v , °C	T_p , °C	E_e , МПа	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^3$, моль/см ³
ЕД-20/ФВК/вода							
99/1/1	50	115	144	>300	76,9	163	7,39
98/2/2	50	84	105	178	39,2	290	4,15
97/3/3	50	80	99	168	21,5	520	2,32
ЕД-20/ПЕПА (для порівняння)							
90/10	-	80	89	270	38.4	283	4,26

Таким чином, зменшення вмісту 50% водного розчину ГПК з 6 мас.ч. до 2 мас.ч. (співвідношення ФВК/вода змінюється з 3/3 мас.ч. до 1/1 мас.ч.) у вихідній суміші приводить до:

- підвищення температур T_c (з 80 до 115°C), T_b (з 99 до 144°C) та T_n (зі 168 до понад 300°C) систем ЕД-20/ФВК/вода;
- зростання модуля високоеластичності E_c в 3,5 раз;
- температури T_c та T_b систем ЕД-20/ФВК/вода є вищими, ніж системи ЕД-20/ПЕПА, але T_n є нижчою.

3.2.3.3 Вплив ГПК на структурні параметри епоксинеорганічних систем. Відповідно до приведених в таблицях 3.3 та 3.4 даних, зростання вмісту ФВК при збільшенні концентрації її водного розчину з 25 до 50 % (співвідношення ФВК/вода змінюється з 1/2 до 2/2 мас.ч.) та з 33 до 50 % (співвідношення ФВК/вода змінюється з 1/3 до 3/3 мас.ч.) зі сталим вмістом води у вихідній суміші (2 мас.ч. у першому випадку та 3 мас.ч. – у другому) призводить до:

- зменшення температури T_c систем ЕД-20/ФВК/вода, відповідно, з 84 до 100°C та з 80 до 97°C;
- зниження термостабільності (T_n) таких органо-неорганічних систем;
- модуль E_c зменшується в 1,3-2,0 рази, відповідно.

Таким чином, проведені дослідження показують, що використання як твердника водних розчинів ГПК дозволяє отримати матеріали з покращеними термомеханічними властивостями для випадку використання менших кількостей таких розчинів у вихідній суміші. Зниження вмісту води у вихідній суміші, так само як і зниження вмісту ГПК, дозволяє отримати полімери з високою густиною зшивки при зниженні часу гелеутворення.

3.2.4 Сорбційні властивості. Результати досліджень водопоглинання органо-неорганічних полімерних систем, проведені згідно методики описаної в підрозділі 2.3.10 протягом 289 діб, приведено на рис. 3.6.

Максимальне значення водопоглинання складає 4,5% через 289 діб для композиції, отвердженої ФВК з вмістом води у вихідній суміші 9 мас.ч. З рисунку 3.6 видно, що водопоглинання зменшується зі зниженням кількості води у вихідній суміші. Це погоджується з отриманими термомеханічними

даними, а саме зі зростанням модуля високоеластичності E_e при зменшенні кількості води у вихідній суміші. Оскільки, як приведено в таблиці 3.3, отримані при малому вмісту води у вихідній суміші епокси-неорганічні системи мають більшу кількість вузлів зшивання в одиниці об'єму, то кількість води, яку може сорбувати зразок, є більш низькою.

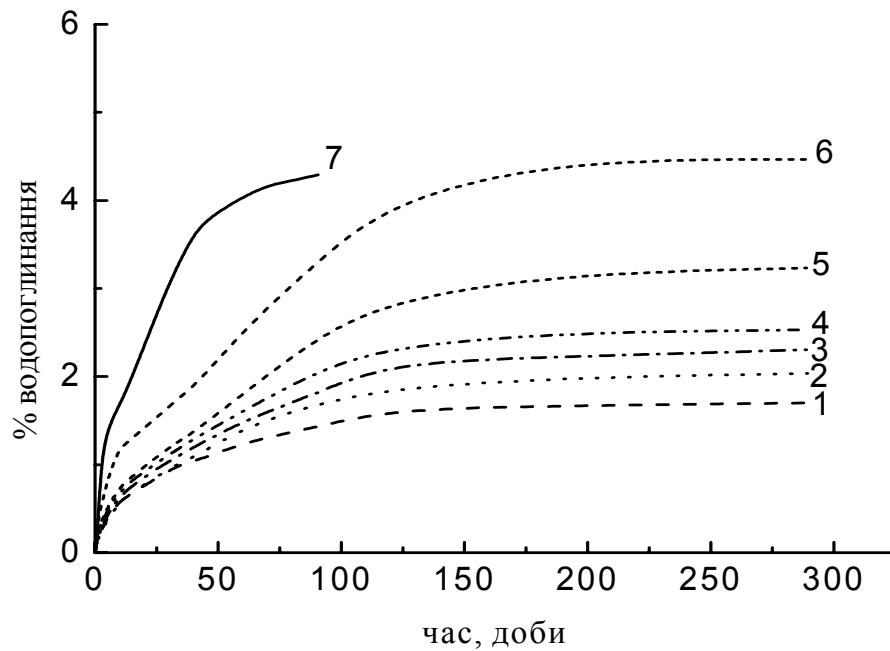


Рис. 3.6. Кінетика водопоглинання епокси-неорганічних полімерів складів ЕД-20/ФВК/вода 1 – 99/1/1; 2 – 99/1/1,5; 3 – 99/1/2; 4 – 99/1/3; 5 – 99/1/5; 6 – 99/1/9 мас.ч., і епоксиамінного полімера складу: 7 – ЕД-20/ПЕПА=90/10 мас.ч.

Органо-неорганічні полімерні системи, отримані на основі епоксидного олігомера ЕД-20 і ФВК, характеризуються більш низьким водопоглинанням порівняно з епоксидним полімером, отвердженим ПЕПА. Це узгоджується з підвищенням ступеня зшивки полімеру при отвердженні епоксидного олігомера більш концентрованими водними розчинами ФВК.

3.2.5 Теплофізичні дослідження епокси-неорганічних полімерних систем. Температури склування T_c було визначено також методом ДСК, згідно методики описаної в підрозділі 2.3.5 (рис. 3.7).

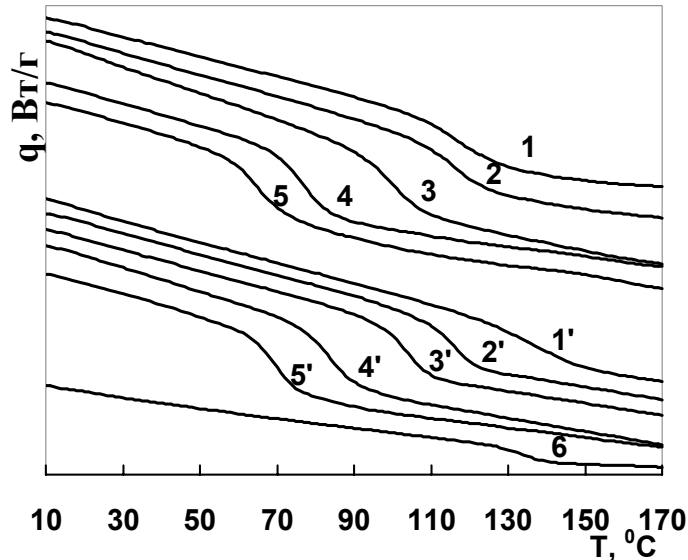


Рис. 3.7. ДСК-криві органо-неорганічних полімерних систем, отриманих на основі епоксидного олігомера ЕД-20 та гетерополікислот ФВК та ФМК (1 мас.ч.) у вигляді водних розчинів та поліетиленполіаміном, отримані при другій прогонці, 1, 1' - співвідношення ФВК (ФМК)/вода: 1/1, 2, 2' - 1/2, 3, 3' - 1/3, 4, 4' - 1/5, 5, 5' - 1/9 мас.ч. , 1-5 - ФВК, 1'-5' - ФМК, 6 – ПЕПА.

3.2.6 Порівняння характеристик полімерів (T_c) отриманих методами ТМА та ДСК. Залежності T_c від вмісту води у вихідній суміші, отримані методами ТМА та ДСК, приведені на рис. 3.8.

Температури склування термооброблених при 80°C протягом 3 годин полімерів є меншими, ніж прогрітих до 170°C, що свідчить про меншу глибину зшивання в даному режимі. При вмісті у вихідній суміші 1 мас.ч. води різниця T_c зразків з різною температурною обробкою практично відсутня. Це пов'язано з високою екзотермічністю реакції – виділення великої кількості теплоти, яке відбувається при низькому вмісті розчинника,

сприяє максимально можливому для системи ЕД-20/ФВК/вода=99/1/1 мас.ч. зшиванню уже під час реакції, внаслідок чого подальша термообробка не викликає подальшого доотверднення. Введення більшої кількості води призводить до зсуву T_c в область нижчих температур (по даних ДСК) для співвідношення ГПК/вода = 1/1 – 1/9 мас.ч. T_c отриманих органо-неорганічних полімерних систем зменшується: зі 117,2 до 64,6⁰С при використанні як твердника ФВК і зі 136,3 до 69,7⁰С – ФМК, що свідчить про утворення менш зшитих структур.

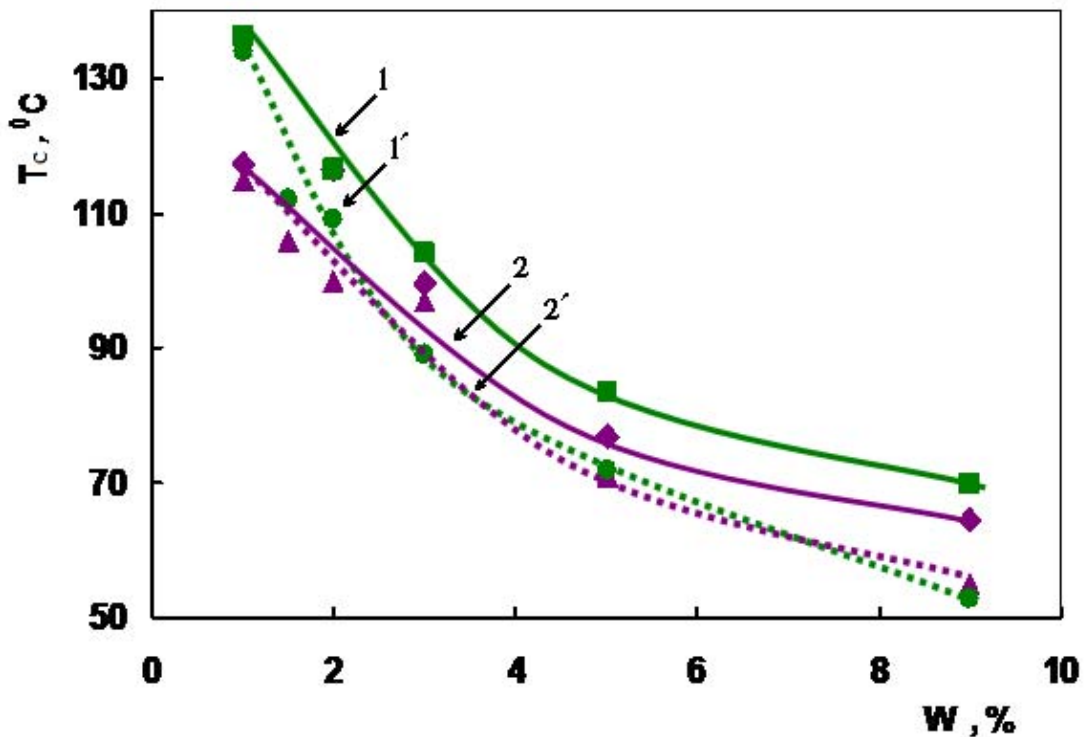


Рис. 3.8. Залежності T_c органо-неорганічних полімерних систем, затверднених водними розчинами ГПК (1 мас.ч.), від вмісту води у вихідній суміші, 1, 2 – відповідно до ДСК кривих 2-ї прогонки після прогріву до 170⁰С; 1', 2' - дані ТМА аналізу для дозатверднених при 80⁰С протягом 3 годин зразків; 1, 1' – ФМК; 2, 2' – ФВК.

Діапазон зсуву приблизно однаковий при використанні обох ГПК. T_c полімеру, затвердненого ПЕПА, в залежності від виду попередньої

термообробки змінюється від 80°C (у випадку термообробки при 80°C протягом 3 годин) до $129,1^{\circ}\text{C}$ (попередній прогрів при 170°C).

На рис. 3.9 приведено співвідношення температур склування в залежності від методу проведення дослідження з відповідною попередньою термообробкою для двох гетерополікислот. T_c (ТМА) термооброблених при 80°C протягом 3 годин епоксифосфорвольфрамових та епоксифосформолібденових полімерних систем (досліджені методом ТМА) корелюють з T_c (ДСК) прогрітих до 170°C зі швидкістю $20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ (досліджені методом ДСК) відповідно до рівняння:

$$T_{c(\text{ТМА})} = 1,25 T_{c(\text{ДСК})} - A \quad (3.4)$$

де A – чисельний коефіцієнт.

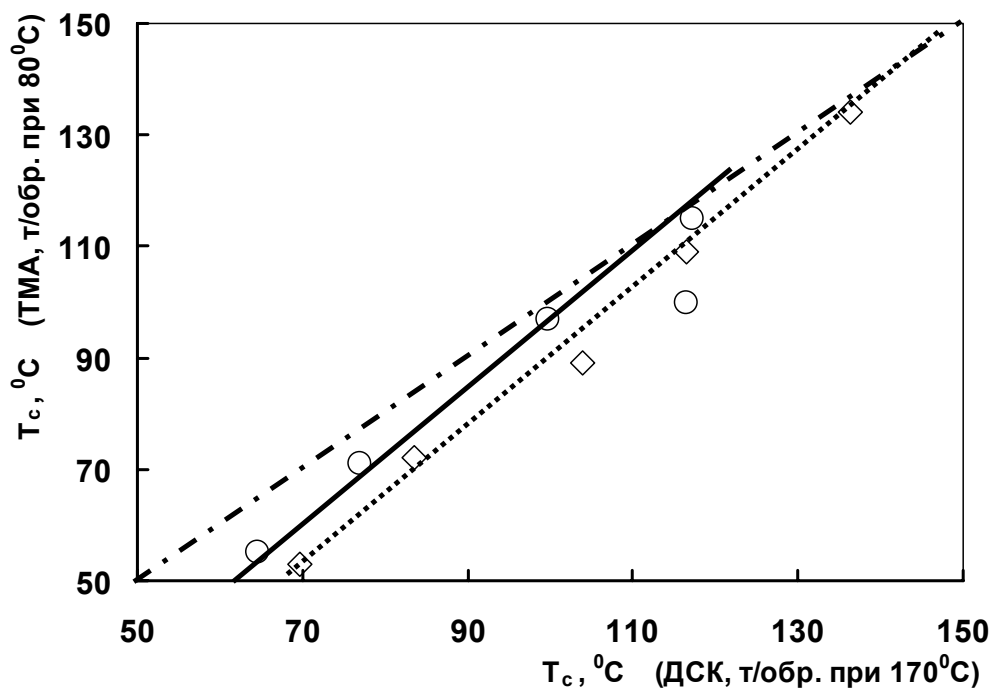


Рис. 3.9. Співвідношення температур склування в залежності від методу проведення дослідження при використанні як твердників гетерополікислот. ФВК – суцільна лінія; ФМК – пунктирна лінія; лінія співпадання температур склування – штрихпунктирна.

Множник 1,25 в рівнянні (3.4) відтворює той факт, що температури склування зразків, термооброблених у двох режимах T_c (ТМА) і T_c (ДСК), наближаються у випадку зростання густини зшивки полімерів із зниженням вмісту розчинника за рахунок підвищення екзотермічності реакції. При збільшенні вмісту води у вихідній суміші тепловий ефект реакції зменшується, зшивання відбувається при меншій температурі і термообробка впливає на подальше дозатверднення в більшій мірі. Цим пояснюється відхилення прямих, отриманих для різних гетерополікислот (рис. 3.9), від лінії співпадання температур склування.

3.2.7 Вплив густини зшивки полімерної системи на її температуру склування. Залежність температури склування T_c (ТМА) від кількості сегментів в одиниці об'єму n_c приведена на рис. 3.10. Зростання кількості молекулярних зв'язків в одиниці об'єму досліджуваного полімеру із зменшенням вмісту розчинника у вихідній суміші погіршує рухливість сегментів, що приводить до зростання температур склування.

Дані, отримані для епоксидних полімерних матеріалів підчиняються лінійній залежності:

$$T_c = T_{c_0} + b \cdot n_c, \quad (3.5)$$

де T_{c_0} – температура склування лінійного епоксидного полімеру, $^{\circ}\text{C}$; отримана при перетині прямих (рис. 3.10) з віссю ординат; b – тангенс кута нахилу залежності $T_c = f(n_c)$, $^{\circ}\text{C}/(\text{моль} \cdot \text{см}^3)$.

Параметри рівняння (3.5) приведені в таблиці 3.5.

При однаковій густині зшивання для полімерів, затверднених ФМК, спостерігаються вищі температури склування, ніж для полімерів, затверднених ФВК (тангенс кута нахилу у випадку ФМК більший, ніж у випадку ФВК). Це пов'язано з тим, що, по-перше, фосфорвольфрамова кислота є сильнішою, ніж фосформолібденова, і здатна утворювати гідратну оболонку більшого об'єму, по-друге, розмір аніону ФВК є дещо більшим, ніж аніону ФМК. Внаслідок меншого розміру аніону ФМК він, знаходячись в

клітинах полімерної матриці, які є співрозмірними з розмірами ГПК, спричиняє утворенню меншої кількості дефектів, ніж у випадку ФВК. Також, внаслідок меншої кислотності порівняно з ФВК, молекули ФМК приводять до меншої швидкості протікання реакції гомополімеризації. В зв'язку з вище викладеним, матриця полімеру, отриманого при використанні ФМК, є більш гомогенною, ніж у випадку використання ФВК.

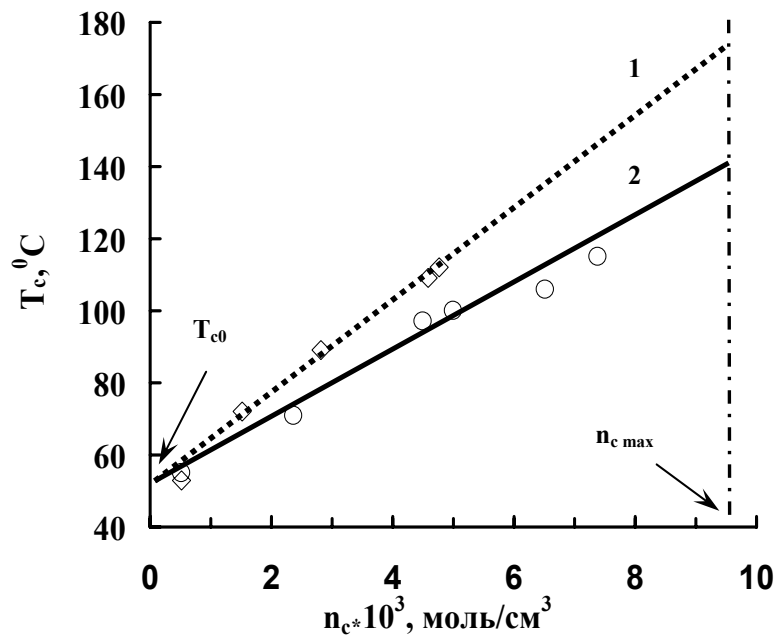


Рис. 3.10. Залежність температури склування від кількості сегментів в одиниці об'єму при використанні як твердників водних розчинів гетерополікислот: 1 – ФМК; 2 – ФВК. Штрихпунктирна лінія показує значення максимальної густини зшивки.

Таблиця 3.5

Параметри рівняння 3.5

Твердник	$T_{c0}, ^\circ\text{C}$	$b \cdot 10^{-3}, ^\circ\text{C}/(\text{cm}^3 \cdot \text{моль})$	$T_{c \max}, ^\circ\text{C}$
ФВК	50	8,8	140
ФМК	50	14,5	172

3.2.8 Вивчення тонкої структури епокси-неорганічних полімерних систем.

3.2.8.1 Вивчення впливу температури на тонку структуру епокси-неорганічних полімерних систем. Відомо, що процеси структуроутворення в полімерах мають релаксаційний характер [120], що знаходить прояв в удосконаленні кристалічної структури (зростанні рівня кристалічності) в аморфно-кристалічних полімерах та зростанні рівня мікрофазового розшарування блоків різної полярності і термодинамічної гнучкості в аморфних блоккополімерах. Незалежно від особливостей упорядкування фрагментів макромолекул при трансляції їх у просторі, зміна структури в часі відбувається в напрямку зниження потенційної енергії полімерної системи. Оскільки час зміни структури полімерів до більш стабільного стану є значним (іноді роки), більш інтенсивно цей процес протікає при дії на полімерну систему температурного поля. На сьогодні, найбільш вивченими як теоретично [121, 122], так і експериментально [120, 123, 124], є блоккополімери, зокрема сегментовані поліуретани, в яких чітко виражена мікрофазова структура і її термоініційовану зміну легко відслідкувати методами рентгеноструктурного аналізу. На прикладі цих полімерних систем встановлено, що при їх відпалюванні процеси удосконалення структури протікають відносно повільно до певної (критичної) температури, після якої мікрофазова структура досить швидко руйнується [120]. Вплив температурної дії на особливості структури сітчастих полімерів, які мають широке практичне застосування, на даний час практично не вивчена. У зв'язку з цим структура епоксидних полімерів на основі ЕД-20 досліджувалась на зразках, сформованих при $T=22^{\circ}\text{C}$, а потім відпалених протягом 20 хв при $T=80$ та 180°C .

При співставленні ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків епоксидного полімеру сітчастої будови, затверднення яких виконували при $T=22^{\circ}\text{C}$ за допомогою твердників різної природи – гетерополікіслот (ФВК, ФМК) або ПЕПА (рис. 3.11), видно, що на всіх

дифрактограмах присутні два дифракційні максимуми дифузного типу (аморфних гало) різних за інтенсивністю і виразністю прояву. Якщо основний за інтенсивністю дифракційний максимум характеризує ближнє упорядкування при трансляції у просторі фрагментів міжвузлових молекулярних ланок епоксидного олігомера (ЕД-20), то вторинний за інтенсивністю дифракційний максимум відображає існування ближнього трансляційного порядку при розміщенні у просторі фрагментів міжвузлових зшиваючих молекулярних ланок. Звертає на себе увагу існування залежності кутового положення ($2\theta_{max}$) обох дифракційних максимумів від природи твердника. Зокрема, якщо при використанні як твердника гетерополікислот (ФВК і ФМК) більш інтенсивне аморфне гало знаходиться при $2\theta_{max} \approx 18,2^\circ$, а менш інтенсивне – при $2\theta_{max} \approx 4,4^\circ$, то у випадку ПЕПА ці максимуми знаходяться при $2\theta_{max} \approx 18,0^\circ$ і близько $3,8^\circ$. Із цього випливає, що від хімічної будови твердника залежать особливості ближнього упорядкування як зшиваючих міжвузлових молекулярних ланок, так і епоксидних молекулярних ланок.

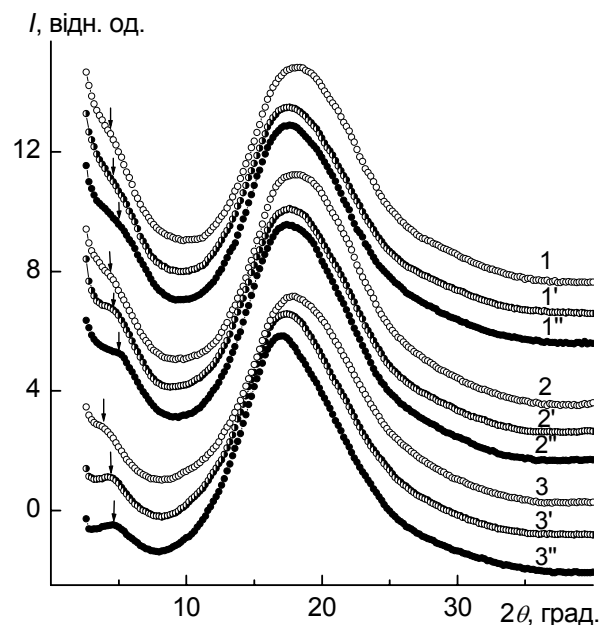


Рис. 3.11. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків сітчастого епоксидного полімера, затверднених при $T=22^\circ\text{C}$ (1-3) за допомогою ФВК (1, 1', 1''), ФМК (2, 2', 2'') і ПЕПА (3, 3', 3'') та відпаленого при 80°C (1'-3') і 180°C (1''-3'') протягом 20 хв.

Як відомо, відстань між двома міжвузловими епоксидними молекулярними ланками хімічно зшитої епоксидної смоли, розрахована з урахуванням конформації типу “плоский зигзаг” молекулярної ланки, які утворюються двома розкритими епоксидними циклами $-(\text{COC})_2-$, становить 0,50 нм [125]. Тобто, в результаті проведення реакції зшивки при $T=22^\circ\text{C}$ вказана відстань є дещо меншою (0,48 нм і 0,49 нм), а вказані молекулярні ланки, ймовірно, знаходяться в напруженому стані.

У свою чергу, величина періоду d ближнього упорядкування зшиваючих міжвузлових молекулярних ланок – при використанні гетерополікислот або ПЕПА – становить, відповідно, 2,0 нм або 2,3 нм. Слід зауважити, що оцінка довжини (з урахуванням конформації аліфатичної частини) молекулярної ланки епоксидного олігомеру, яка знаходиться між двома епоксидними циклами, показала, що вона становить близько 2 нм. Відповідно до цього, при затвердненні епоксидного олігомера за допомогою ПЕПА частина його молекул, ймовірно, знаходиться за межами «клітин» сітки, що й викликає дещо більшу величину періоду ближнього упорядкування міжвузлових молекулярних ланок твердника, порівняно із цією величиною у випадку затверднення за допомогою гетерополікислот (ФВК і ФМК).

Після процесу відпалювання досліджуваних епоксидних полімерів протягом 20 хв при $T=80^\circ\text{C}$ виявлено, що від природи твердника залежить зміна особливостей аморфної структури цих полімерів. Зокрема, на рентгенівських дифрактограмах епоксидних полімерів, отверджених за допомогою ФВК і ФМК або ПЕПА, після відпалювання має місце зміна положення основного за інтенсивністю аморфного гало на однакову величину: з $2\theta_{max}\approx 18,2^\circ$ до $2\theta_{max}\approx 17,6^\circ$ або з $2\theta_{max}\approx 18,0^\circ$ до $2\theta_{max}\approx 17,4^\circ$ (рис. 3.11, криві 1'–3').

Це означає, що відпалювання епоксидних полімерів при $T=80^\circ\text{C}$ викликає зростання періоду d ближнього упорядкування міжвузлових

епоксидних молекулярних ланок з 0,48 нм до 0,50 нм, у випадку гетерополікислот, а у випадку ПЕПА – з 0,49 нм до 0,51 нм.

Відпалювання при $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ викликає зовсім інший характер зміни особливостей ближнього упорядкування зшиваючих міжвузлових молекулярних ланок. Перш за все, на рентгенівських дифрактограмах епоксидних полімерів, затверднених за допомогою ФМК і ПЕПА (рис. 3.11, криві 2',3'), спостерігається зростання вираженості дифракційного максимуму в області кутів розсіювання (2θ) від 3° до 5° , що вказує на більш однорідний характер розподілу в об'ємі епоксидних полімерів міжвузлових молекулярних ланок цих твердників, тоді як при використанні ФВК у ролі твердника – спостерігається значно менше зростання рівня упорядкованості міжвузлових молекулярних ланок твердника (рис. 3.11, крива 1'). Разом з тим, на рентгенівських дифрактограмах епоксидних полімерів, затверднених гетерополікислотами (ФВК і ФМК), після відпалювання має місце зсув вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму в область більших кутів – з $2\theta_{max}\approx 4,4^{\circ}$ до $2\theta_{max}\approx 4,7^{\circ}$, що свідчить про зменшення періоду ближнього упорядкування зшиваючих міжвузлових молекулярних ланок при використанні цих твердників із $d\approx 2,0$ нм до 1,9 нм, тоді як у випадку ПЕПА – є більша зміна положення цього дифракційного максимуму – з $2\theta_{max}\approx 3,8^{\circ}$ до $2\theta_{max}\approx 4,4^{\circ}$, вказуючи на зменшення величини d з 2,3 нм до 2,0 нм.

Вплив природи твердника на особливості аморфної структури епоксидних полімерів знаходить прояв і після їх відпалювання при $T=180^{\circ}\text{C}$. Зокрема, як видно зі співставлення кутового положення основного за інтенсивністю аморфного гало на рентгенівських дифрактограмах епоксидних полімерів, затверднення яких виконували гетерополікислотами, відпалення при $T=180^{\circ}\text{C}$ не викликає подальшої зміни періоду d ближнього упорядкування міжвузлових епоксидних молекулярних ланок після того як збільшилась його величина з 0,48 нм до 0,50 нм в результаті відпалювання при $T=80^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.11, криві 1'', 2''). Це свідчить, що у випадку полімеризації епоксидного олігомеру ЕД-20 гетерополікислотами має місце досягнення

мінімальної потенційної енергії у взаємному розміщенні міжвузлових епоксидних молекулярних ланок в результаті відпалюванні цих полімерів вже при $T=80^{\circ}\text{C}$, однак на відміну від лінійних полімерів структура сітчастих епоксидних полімерів залишається незмінною і при значно більшій температурі.

Разом з тим, в результаті відпалювання при $T=180^{\circ}\text{C}$ епоксидних полімерів, затверднення яких виконували за допомогою ФВК і ФМК, має місце подальший зсув вторинного за інтенсивністю аморфного гало з $2\theta_{max}\approx 4,7^{\circ}$ до $2\theta_{max}\approx 5,0^{\circ}$, що є проявом зменшення періоду d ближнього упорядкування міжвузлових зшиваючих молекулярних ланок із 1,9 нм до 1,8 нм (середньої бреггівської відстані d між молекулярними ланками твердників даного типу) в об'ємі епоксидних полімерів (рис. 3.11, криві 1", 2").

Епоксидний полімер, затверднення якого виконували за допомогою ПЕПА, має іншу термічну поведінку, ніж полімери, затверднені гетерополікислотами. Зокрема, це має прояв у тому, що відпалення цього епоксидного полімера при $T=180^{\circ}\text{C}$ викликає подальше зміщення основного за інтенсивністю аморфного гало з $17,4^{\circ}$ (після відпалювання при $T=80^{\circ}\text{C}$) до $17,0^{\circ}$ (рис. 3.11, крива 3") що є проявом ще більшого зростання періоду d ближнього упорядкування міжвузлових епоксидних молекулярних ланок при трансляції їх у просторі з 0,51 нм до 0,52 нм. Одночасно з цим, відпалювання даного епоксидного полімеру при $T=180^{\circ}\text{C}$ викликає подальший зсув і вторинного за інтенсивністю аморфного гало з $2\theta_{max}\approx 4,4^{\circ}$ до $4,6^{\circ}$ (крива 3"), що вказує на ще більше зменшення періоду d ближнього порядку при трансляції у просторі міжвузлових зшиваючих молекулярних ланок із 2,0 нм (після відпалюванні при $T=80^{\circ}\text{C}$) до 1,9 нм.

Таким чином, проведені дослідження показали значний вплив природи твердника на особливості ближнього упорядкування при трансляції у просторі як міжвузлових епоксидних молекулярних ланок, так і зшиваючих молекулярних ланок. Встановлено, що епоксидні полімери, затверднення яких виконували гетерополікислотами, мають практично однакову зміну

структури під дією відпалювання при різних температурах. Показано, що відпалювання при $T=80^{\circ}\text{C}$ епоксидних полімерів, затверднення яких виконували гетерополікислотами, викликає максимальне зростання періоду ближнього упорядкування міжвузлових епоксидних молекулярних ланок, оскільки не відбувається його зростання після відпалюванні при $T=180^{\circ}\text{C}$, тоді як період ближнього упорядкування зшиваючих молекулярних ланок послідовно зменшується. Для епоксидного полімера, затверднення якого виконували за допомогою ПЕПА, має місце послідовне зростання періоду ближнього упорядкування міжвузлових епоксидних молекулярних ланок та зменшення періоду ближнього упорядкування зшиваючих молекулярних ланок при переході від температури формування ($T=22^{\circ}\text{C}$) до температур відпалювання при 80°C і 180°C .

Кутові положення дифракційних максимумів, а, відповідно, і значення періодів ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів, наведені в табл. 3.6.

Підвищення температури обробки епоксидних полімерів викликає збільшення виразності вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму при використанні як твердників водних розчинів як ФВК, так і ФМК.

3.2.8.2 Вивчення впливу води у вихідній суміші на тонку структуру епокси-неорганічних полімерних систем.

При співставленні ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків епоксидного полімеру сітчастої будови, затверднення яких виконували за допомогою ФВК, при вмісті води у вихідній суміші 1, 3 і 9 мас.ч.(рис. 3.11), видно, що на всіх дифрактограмах присутні два дифракційні максимуми дифузного типу (аморфних гало). Кутові положення дифракційних максимумів, а, відповідно, і значення періодів ближнього упорядкування фрагментів епоксидних полімерів, наведені в табл. 3.6. Як видно з таблиці 3.6, підвищення вмісту води у вихідній суміші приводить до збільшення періоду ближнього упорядкування міжвузлових епоксидних

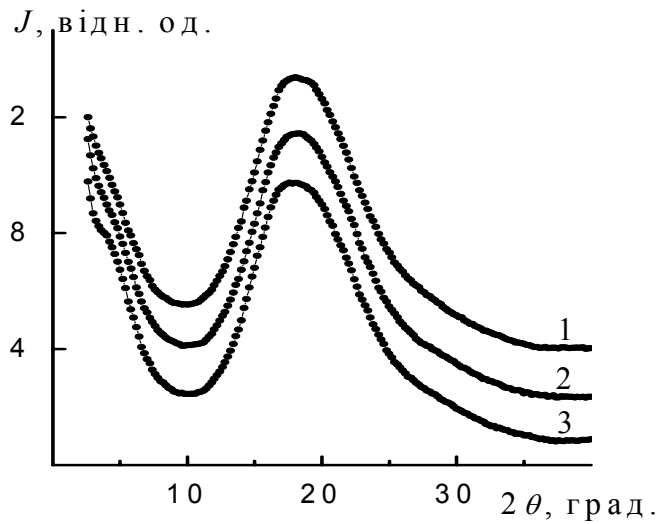


Рис. 3.12. Ширококутові рентгенівські дифрактограми епоксидних полімерів, отриманих при співвідношенні ЕД-20/ФВК/вода=99/1/вода з різним вмістом води у вихідній суміші: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 9 мас.ч..

Таблиця 3.6

**Середня відстань між шарами міжвузлових ланок сітчастих
органо-неорганічних полімерних систем**

Твердник	Темпе- ратура термо- обробки, Т, °С	Склад досліджуваного полімеру ЕД-20/ГПК/во- да, мас.ч.	Дифракційний максимум, за інтенсивністю			
			основний		вторинний	
			$2\theta_{max}$, град	d_1 , нм	$2\theta_{max}$, град	d_2 , нм
ФВК	22	99/1/1	18,2	0,48	-	-
		99/1/3	18,2	0,48	4,4	2,0
		99/1/9	17,9	0,49	4,2	2,1
ФВК або ФМК	22	99/1/3	18,2	0,48	4,4	2,0
	80		17,6	0,50	4,7	1,9
	180		17,6	0,50	5,0	1,8
ПЕПА	22	ЕД-20/ПЕПА = 90/10	18,0	0,49	3,8	2,3
	80		17,4	0,51	4,4	2,0
	180		17,0	0,52	4,6	1,9

ланок з 0,48 до 0,49 нм та зменшення періоду ближнього упорядкування міжвузлових зшиваючих ланок до 2,1 нм. При чому вторинний за інтенсивністю дифракційний максимум при вмісті води у вихідній суміші 1 мас.ч. не проявляється, а з підвищенням вмісту води до 3 і далі до 9 мас.ч. його інтенсивність зростає.

3.2.9 Вивчення впливу температури на структурні параметри епокси-неорганічних полімерних систем. На рис. 3.13 представлено область в'язкопружної поведінки на термомеханічних кривих для просторово-структурованих епоксидних полімерів складу ЕД-20/ГПК/вода = 99/1/3 мас.ч., отриманих при використанні як твердників водних розчинів ФВК (а) та ФМК (б) термооброблених при різних теплових режимах. При температурах нижче температури склування (T_c) полімер знаходиться в склоподібному стані, вище T_c – в високоеластичному стані. Температура високоеластичного стану (T_e) відповідає максимальній деформації зразка у високоеластичному стані. Величина деформації зразка $L_e = \Delta l_e / l_0$ в температурному діапазоні ($T_c - T_e$) обумовлена значенням середньої молекулярної маси епоксидного полімеру між вузлами зшивки.

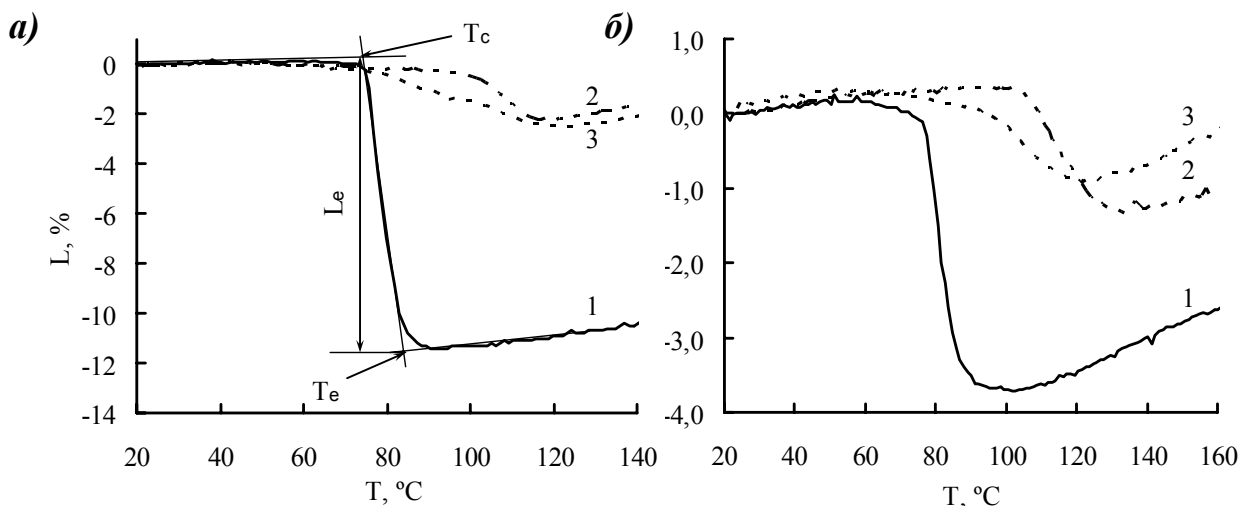


Рис. 3.13. Термомеханічні криві для епоксидних полімерів складу ЕД-20/ГПК/вода=99/1/3 мас.ч. підданих дії температурного поля при: 1 - 22°C, 2 - 80°C, 3 - 180°C при використанні як твердників водних розчинів ГПК: а) фосформолібденової, б) фосфорвольфрамової.

Теплофізичні та структурні параметри епоксидних полімерів, отриманих з кривих ТМА, наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

В'язкопружні властивості епоксиолімерів складу

ЕД-20/ГПК/вода=99/1/3

Тип ГПК	Температура термообробки зразків $T_{т.}, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_e, ^\circ\text{C}$	Ширина інтервалу $T_c - T_e, ^\circ\text{C}$	Деформація в діапазоні температур $T_c - T_e, L_e, \%$	Тангенс кута нахилу $(\Delta L_e / \Delta T) \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	$M_c, \text{г/моль}$	$\rho_c \cdot 10^3, \text{моль/см}^3$
ФВК	22	76	88	12	4,4	3,66	984	1,224
	80	105	126	21	1,8	0,86	446	2,704
	180	90	119	29	1,4	0,48	340	3,543
ФМК	22	74	83	9	11,5	12,77	2537	0,475
	80	100	115	15	2,3	1,53	553	2,179
	180	69	120	51	2,7	0,53	658	1,833

Величини температур склування полімерів, отриманих при використанні як твердника водних розчинів гетерополікислоти ГПК/вода = 1/3 мас.ч. у випадку використання ФВК (76-105°C) вищі порівняно з системами, отриманими з допомогою ФМК (69-100°C) при будь-якій однаковій термообробці зразків. Прогрівання полімерів при 80°C підвищує температуру їх склування приблизно на 30°C порівняно зі зразками, затвердненими при 22°C. Подальше їх прогрівання викликає зменшення температур склування на 15°C у випадку ФВК і на 31°C у випадку ФМК. Залежність зміни T_e для полімерів, затверднених ФВК, від температури прогріву має такий же характер (88, 126 і 119°C внаслідок термообробки при

22, 80 і 180°C, відповідно), тоді як для полімерів, затверднених ФМК T_e зростає (83, 115 і 120°C) при зростанні температур термообробки.

Деформація зразків L_e є максимальною внаслідок полімеризації зразків при 22 °С, значно зменшується внаслідок термообробки при 80°C, і, для полімеру ЕД-20 /ФМК/вода, знову дещо зростає внаслідок термообробки при 180°C. При чому, для зразків, отриманих з використанням ФВК, величини деформації є нижчими, ніж для зразків, отриманих з використанням ФМК.

Цікаво відмітити, що тангенси кута нахилу $\Delta L_e/\Delta T$ для ділянок на термомеханічних кривих, які відповідають високоеластичній деформації зразка в інтервалі T_c - T_e , значно залежать від температури термообробки досліджуваних епоксидних полімерів. Величини $\Delta L_e/\Delta T$ є більшими для полімерів, отриманих з використанням ФМК, ніж для полімерів, отриманих з використанням ФВК. Це відбувається як за рахунок більшої величини високоеластичної деформації, так і внаслідок вужчого інтервалу переходу до високоеластичного стану $T_c - T_e$.

За формулою (2.5) розраховано середні молекулярні маси епоксидних полімерів між вузлами зшивки. M_c зменшуються при підвищенні температури термообробки у випадку використання як твердника водного розчину ФВК (984; 446 і 340 г/моль). У випадку використання водного розчину ФМК величина M_c спершу зменшується майже в 5 раз (з 2537 до 553 г/моль), а при подальшому підвищенні температури – дещо зростає – до 658 г/моль (внаслідок термообробки при 22, 80 і 180°C, відповідно). За формулою (2.4) розрахована густина зшивки, яка є величиною оберненою до середньої молекулярної маси між вузлами зшивки.

ДСК криві при другій прогонці приведені на рис. 3.7. Отримані з рис. 3.7 значення температур склування епоксидних полімерів приведено у вигляді залежності T_c досліджуваних полімерів від вмісту води у вихідній суміші при використанні водних розчинів ФВК і ФМК на рис. 3.14.

При зростанні кількості введеної у вихідну суміш води від 1 до 9 мас.ч. температури склування отриманих полімерів зменшується: з 117,2 до 64,6°C

при використанні як твердника ФВК і з 136,3 до 69,7⁰С – ФМК. Видно, що T_c вища у випадку використання як твердника водного розчину ФМК, порівняно з ФВК, і вона значно зростає з ростом концентрації розчину ГПК (тобто, зі зменшенням кількості води у вихідній суміші). Величина T_c кожного визначеного полімера дозволяє оцінити його стан та інтенсивність руху окремих ланок при знаходженні епоксидного зразка під дією температури.

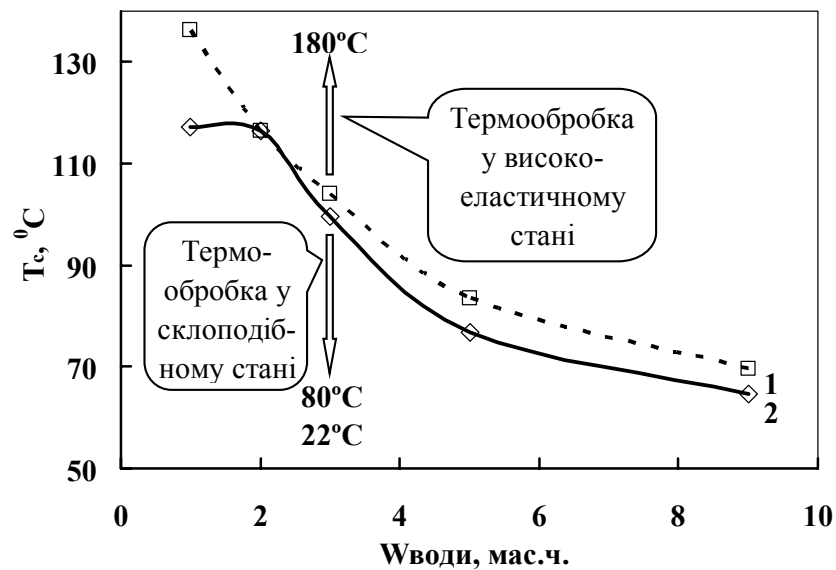


Рис. 3.14. Температури склування досліджуваних полімерів, отримані методом ДСК, при використанні як твердників водних розчинів: 1 – ФМК, 2 – ФВК.

Таким чином, основні ланки зразків епоксидних полімерів, затверднення яких здійснювали при 22⁰С, є, переважно, високомолекулярними (тобто складаються з двох і більше олігомерних фрагментів). Обробка зразків при 80⁰С зменшує кількість високомолекулярних основних ланок, за рахунок утворення поперекових ланок, і, відповідно, зі зменшенням значення M_c . Таким чином, внаслідок термообробки при 80⁰С відбуваються процеси дополімеризації полімерних

зразків, що викликає зменшення M_c та, відповідно, зміну періодів ближнього впорядкування ланок епоксидного полімеру.

Так як термообробка зразків при 180°C впливає на M_c неоднозначно, то механізм подальшого її впливу на величину періодів ближнього впорядкування основних ланок, є іншим, ніж у випадку зміни температури обробки від 22 до 80°C .

При дослідженні впливу температури обробки зразка на його структуру, важливо розуміти, в якому стані знаходиться зразок під час термообробки (рис. 3.14).

Зразки, з вмістом води 3 мас.ч., термообробка яких відбувалась при температурах 22 та 80°C , знаходились після затверднення в склоподібному стані. Термообробка зразків при 80°C викликала зміни структури полімеру в склоподібному стані, завдяки підвищенню рухливості міжвузлових ланок. Термообробка при 180°C є значно вищою температур склування досліджуваних полімерів, і вони знаходились у високоеластичному стані. У цьому випадку підвищення рухливості може впливати на зміну конформації міжвузлових молекулярних ланок у напрямку найбільш вигідного енергетичного стану, що викликає зміну періоду.

Щодо термообробки зразків при 180°C : відбувається зменшення M_c полімерних зразків, отриманих при використанні ФВК, і деяке їх збільшення, при використанні ФМК. Таким чином, вплив температурного поля на структуру полімерів має складний характер. З одного боку, підвищення температури сприяє дополімеризації епоксидних полімерів. З іншого – відбувається деструкція полімерної матриці. Деструкція матриці спостерігається для обох полімерів, на що вказує зміна кольору зразків від оптично прозорих світло-зеленого, у випадку ЕД-20/ФМК/вода, і світло-жовтого, у випадку ЕД-20/ФВК/вода (при температурах обробки 22 і 80°C) до оптично непрозорого темно-коричневого для обох полімерів, після їх прогріву при 180°C . Таким чином, співвідношення швидкостей дополімеризації та деструкції при температурі обробки 180°C досліджуваних

полімерів є причиною: 1) підвищення M_c ЕД-20/ФМК/вода (тобто, швидкість деструкції дещо більша швидкості дополімеризації), і 2) зменшення M_c ЕД-20/ФВК/вода (тобто, швидкість дополімеризації дещо більша швидкості деструкції). Це також узгоджується з характером зміни температур склування епоксидних полімерів внаслідок підвищення температур обробки: початкове зростання T_c викликане процесами дополімеризації епоксидної матриці при 80°C , а наступне її зменшення відбувається для полімерів, тверднених як ФМК, так і ФВК, за рахунок пластифікуючого ефекту продуктів деструкції. Зменшення на порядок тангенсів кутів нахилу термомеханічних кривих в області температур T_c – T_e відображає вплив термообробки на перебудову просторової структури полімеру і, відповідно, на гнучкість ланцюгів, яка є більшою в системі з ФМК.

3.2.10 Вивчення кінетики тверднення епоксидно-неорганічних полімерних систем. Кінетику тверднення епоксифосфоровольфрамів полімерів досліджено методом електрометрії.

Отримані результати приведено на рис.3.15, де можна умовно виділити три ділянки для систем, що містять 2-7 мас. ч. води у полімерній суміші: початкова ділянка характеризується незначним зменшенням рівня електропровідності, на середній ділянці відбувається різка зміна електропровідності (на декілька десятинних порядків), і кінцева ділянка відображає встановлення остаточного рівня електропровідності полімерного матеріалу.

Для пояснення вигляду кінетичних кривих можна запропонувати структурну модель, що відображає морфологічні зміни структури протягом тверднення. Молекули гетерополікислоти є каталізатором реакції гомополімеризації олігомеру і, відповідно, є центрами, навколо яких ця реакція починається. Таким чином, у в'язкій суміші з'являються неоднорідності, що являють собою зону частково затвердненого олігомеру навколо аніону ФВК, як центру каталізу, а переміщення протону при накладанні електричної напруги здійснюється в фазі в'язкої, ще не

заполімеризованої речовини (рис. 3.16, а). Внаслідок утовщення зони затвердженого полімеру у процесі гомополімеризації, рівень провідності дещо знижується (ділянка «а» на рис.3.15). Слід відмітити, що із збільшенням вмісту води у вихідній суміші до 7 мас.ч. цей початковий процес уповільнюється (довжина ділянки зростає). Коли ж утворюється зв'язана фаза отвердженого полімеру внаслідок перекивання полімерних областей навкруги аніону ФВК, то таку структуру можна представити у вигляді взаємопроникаючих фаз полімер/олігомер (рис. 3.16, б). Протон вимушений переміщуватися частково по твердополімерній матриці, що приводить до різкого падіння рівня електропровідності і утворенню другої ділянки («б») на кривій електропровідності.

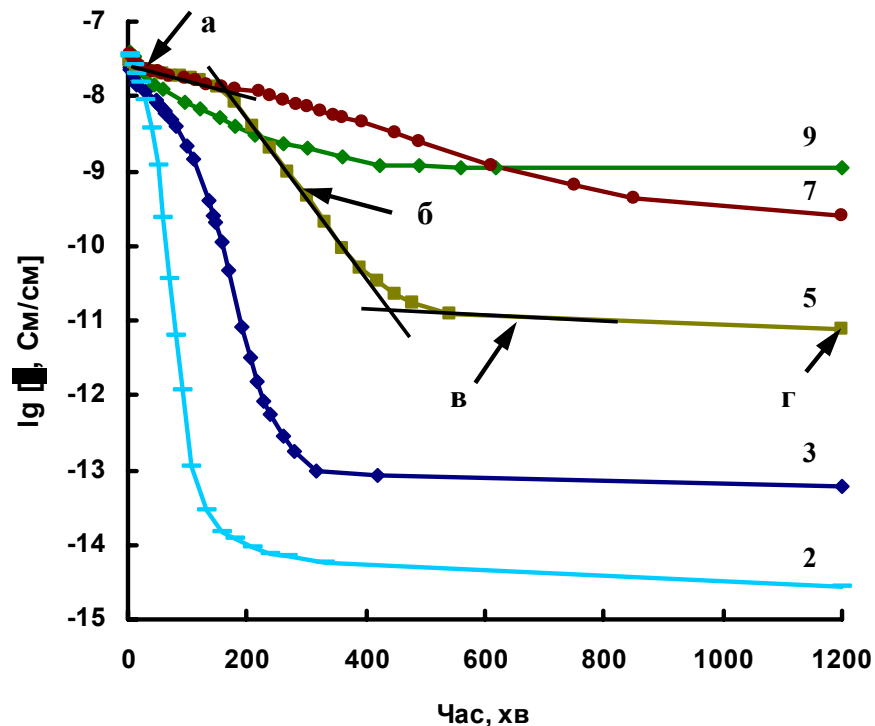


Рис.3.15 Кінетика тверднення епоксифосфоровольфрамівих систем за даними електрометрії. Цифрами відмічено вміст води у вихідній суміші; букви визначають стан вихідної суміші згідно моделі на рис.3.16.

В подальшому відбувається інверсія фаз і основною стає фаза отвердженого полімеру, а частка неотвердженого олігомеру залишається у вигляді включень (рис. 3.16, в і ділянка «в» на кривій електропровідності рис.

3.15). Повністю отверднений полімер може нести в собі "пам'ять" про неоднорідну структуру, яка існувала в процесі тверднення (рис. 3.16, г), тобто мати зони більшої і меншої густини.

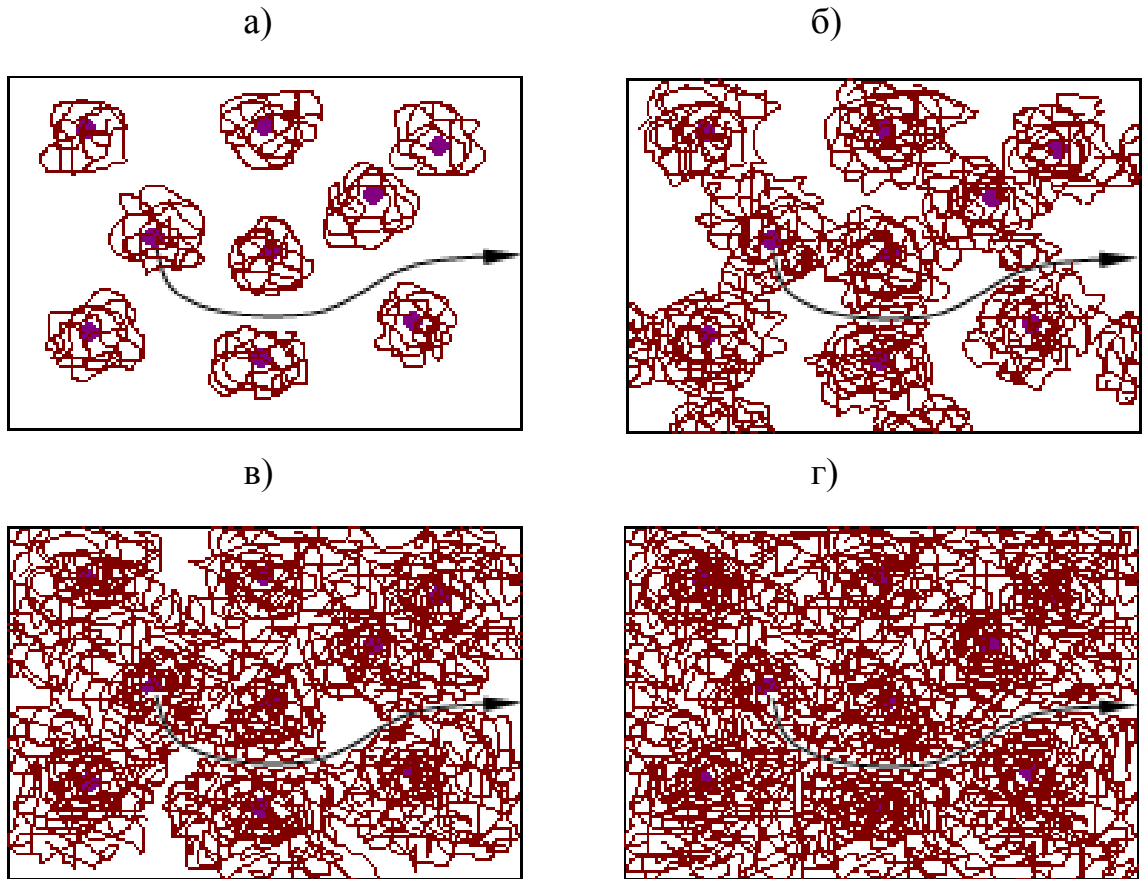


Рис. 3.16 Морфологічна модель процесу утворення полімеру на основі епоксидної смоли, отвердненої фосфорвольфрамовою кислотою за механізмом гомополімеризації. Стрілкою показано рух протону гетерополікислоти під дією електричного поля до від'ємно зарядженого електроду.

Вихідна ж суміш системи з вмістом води 9 мас.ч. поводить себе інакше. Зменшення рівня електропровідності починається достатньо швидко на самому початку реакції гомополімеризації, але є невеликим і виходить на постійне значення провідності без наявності другої ділянки з різким падінням електропровідності. Це може відбуватися в результаті того, що підвищена

кількість молекул води, які вступають в реакцію обриву ланцюгів, приводить до утворення рідкозшитої сітки епоксидного полімеру (середня молекулярна маса між вузлами зшивки в цьому випадку на порядок вища, ніж полімеру, отриманого з вмістом води у вихідній суміші 2 мас.ч.). Тобто, великий вміст води у вихідній суміші запобігає утворенню глобул з більшою густиною на початковому етапі і викликає утворення об'ємно однорідної сітчастої структури.

Таким чином, можна очікувати деякої неоднорідності полімерного матеріалу (більш густої полімерної сітки навколо молекул РГА, ніж в об'ємі матеріалу, віддаленому від молекул каталізатора), отриманого при вмісті води, що не перевищує 7 мас.ч., тоді як для системи з 9 мас.ч. очікується рівномірність структури. Це припущення добре підтверджується даними термомеханічного аналізу (ТМА).

На рис. 3.17 приведена крива диференційного ТМА, яка показує температурну залежність швидкості відносної зміни товщини зразка під навантаженням при підвищенні температури, при вмісті води у вихідній суміші 2 мас.ч. (крива 1) та 9 мас.ч. (крива 2). З рисунка видно, що епоксифосфорвольфрамовий полімерний матеріал, отриманий при вмісті води у вихідній суміші 2 мас.ч., характеризується двома температурами склування (103 та 117°C), тобто вказує на існування в такому матеріалі областей різної густини. Очевидно, вказані температури склування характеризують області полімерного матеріалу в безпосередній близькості до молекул ФВК ($T_{c2}=117^{\circ}\text{C}$), та в віддаленій від них області ($T_{c1}=103^{\circ}\text{C}$). При використанні ж вихідної суміші з вмістом води 9 мас.ч. отримано полімерний матеріал, що характеризується лише однією T_c (64°C), що є доказом його об'ємно однорідності. При цьому, температура склування T_c для випадку 9 мас.ч. води є меншою порівняно з T_{c1} та T_{c2} для випадку 2 мас.ч. води у вихідній суміші. Тобто, молекулярна рухливість (а також і середня молекулярна маса між вузлами зшивки) полімерних ланцюгів є вищою в цьому випадку, ніж в матеріалі з 2 мас.ч. води у вихідній суміші.

Таким чином, в присутності малої кількості розчинника (води) при формуванні полімеру процес структурування відбувається бурхливіше в безпосередній близькості до молекули каталізатора, що призводить до утворення двох областей – щільної навколо аніону гетерополікислоти, що характеризується температурою склування T_{c2} , та менш щільної у віддаленій від неї області (T_{c1}). В іншому випадку, велика кількість розчинника, внаслідок сповільнення швидкості реакції, спричиняє утворення гомогенної структури сітки полімерного матеріалу, якій відповідає одне значення T_c .

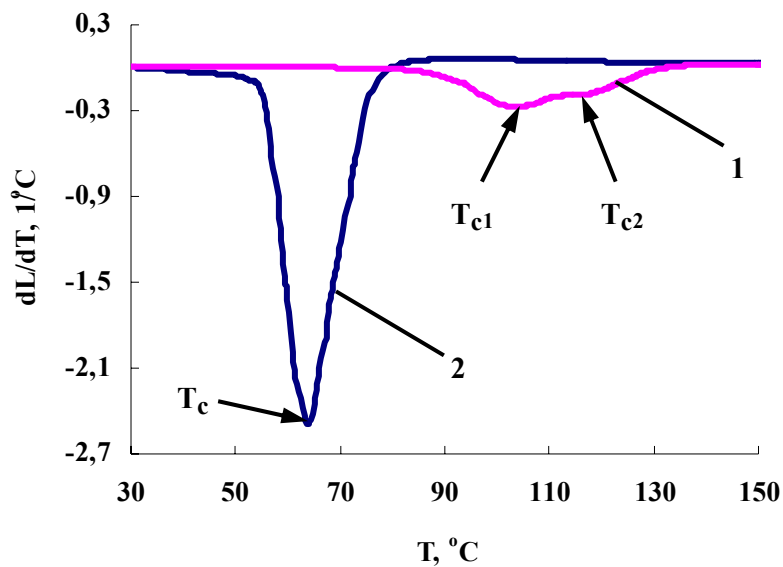


Рис. 3.17 Крива диференційного ТМА для епоксифосфорвольфрамових зразків при вмісті води у вихідній суміші 1 – 2 і 2 – 9 мас.ч.

3.3 Структура епоксидних систем, отриманих на основі ароматичного олігомера ЕД-20 та ФВК у кристалічному стані

Методом трансмісійної оптичної мікроскопії отримано зображення епоксиполімерних матеріалів, отриманих на основі ароматичної епоксидіанової смоли ЕД-20 та кристалічної ФВК (рис. 3.18). З рисунка видно, що в оптично прозорій епоксидній матриці містяться ізольовані

кристали гетерополікислоти, лінійні розміри яких досягають значення до 100 мкм.

У розчинах гетерополіаніони вільні від ефектів упаковки [24]. Таким чином, у випадку введення сухої кислоти в епоксидний олігомер тільки невелика частина молекул (ті, які знаходяться на поверхні кристалу) є реакційноздатними. При введенні розчину гетерополікислоти в епоксидний олігомер кожна молекула гетерополікислоти знаходиться в гідратованому стані, не є зв'язаною із сусідніми молекулами кислоти і здатна приймати участь в реакції. Тому при затвердненні епоксидного олігомера сухою гетерополікислотою для проходження реакції необхідно вводити більшу кількість кислоти, ніж при використанні розчинів.

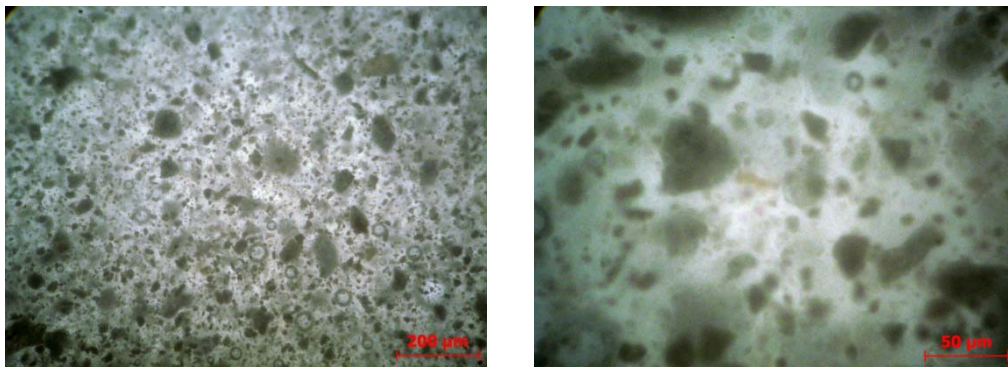


Рис. 3.18. Епоксиполімерні матеріали, отримані твердненням ЕД-20 кристалічною ФВК.

3.4 Висновки до розділу

Структура епоксидних полімерів, отриманих при твердненні олігомеру ЕД-20 водними розчинами гетерополікислот, залежить від їх термообробки, типу використаної ГПК, кількості як розчинника у вихідній суміші, так і гетерополікислоти, а також від способу введення ГПК у вихідну суміш.

1. Варіюванням концентрації водного розчину обох видів ГПК – фосфорвольфрамої і фосформолібденової кислот, можна в широких межах

регулювати величину молекулярної маси ланцюга M_c між вузлами зшивки (i , відповідно, густину зшивки та молекулярну рухливість ланцюгів).

2. Зі збільшенням вмісту води у вихідній суміші значення періодів ближнього порядку d збільшується як для міжвузлових епоксидних, так і для міжвузлових зшиваючих ланок, внаслідок конформаційних відмінностей між густозшитою полімерною матрицею (1 мас. ч. води) і рідкозшитою (9 мас. ч. води).

3. Витримка зразків при температурі 80°C призводить до утворення більш зшитої полімерної матриці i , відповідно, до зменшення періоду d_2 за рахунок зміни конформації ланок, що зшиваються, порівняно з 22°C ; термообробка при 180°C є небажаною, оскільки при цій температурі відбуваються процеси як дополімеризації полімерів, так і їх деструкція.

4. Використання як твердників гетерополікислот при низькому вмісті води у вихідній суміші (1-3 мас.ч.) дозволяє отримати епоксидні полімерні матеріали з вищими термомеханічними характеристиками, ніж при використанні ПЕПА.

5. В присутності малої кількості розчинника (2 мас.ч. води) при формуванні полімеру процес структурування відбувається бурхливіше в безпосередній близькості до молекули каталізатора, що приводить до утворення двох областей – щільної навколо аніону гетерополікислоти, що характеризується температурою склування T_{c2} , та менш щільної у віддаленій від неї області (T_{c1}). В іншому випадку, велика кількість розчинника (9 мас.ч.), внаслідок сповільнення швидкості реакції, спричиняє утворення гомогенної структури сітки полімерного матеріалу, якій відповідає одне значення T_c .

6. Для формування електропровідних кластерів при затвердненні епоксидної смоли сухою гетерополікислотою для проходження реакції необхідно вводити більшу кількість кислоти, ніж при використанні розчинів. Це пов'язано з вторинною будовою ГПК i , відповідно, кількістю реакційноздатних активних центрів.

РОЗДІЛ 4
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ,
ОТРИМАНИХ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ЕПОКСИДНОГО
ОЛІГОМЕРА ЕД-20 ТА ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ

4.1 Електропровідність ароматичних епоксидно-неорганічних систем

4.1.1 Використання як твердника водного розчину ГПК. Залежність питомої електропровідності σ та молекулярної маси сегментів M_c епоксидних систем, затверднених водними розчинами ФВК та ФМК від масового вмісту води у вихідній суміші, приведено на рис. 4.1.

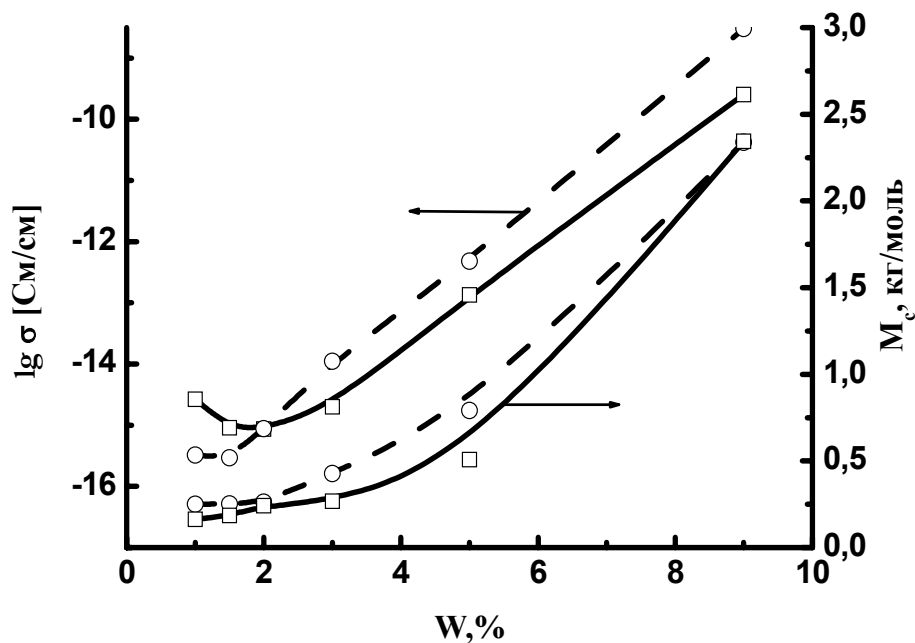


Рис. 4.1. Залежність питомої електропровідності та молекулярної маси сегментів епоксидних систем, затверднених водними розчинами ГПК, від масового вмісту води у вихідній суміші; Водні розчини ГПК - ФМК (пунктирні лінії) та ФВК (суцільні лінії).

Електропровідність композиції, затвердненої ФВК, зростає на 5 десятичних порядків із збільшенням вмісту води у вихідній суміші від 1 до 9 мас.ч., при використанні ФМК – спостерігається зростання на 7 порядків. Перше, що спадає на думку, що причиною такої електричної поведінки досліджуваних систем є введена при формуванні епокси-неорганічної полімерної системи у вихідну суміш вода. Проте, як було показано в підрозділі 3.1 (рівняння 3.3), вода витрачається на обриви ланцюгів, підвищуючи таким чином значення середньої молекулярної маси між вузлами зшивки. Приведені на рис. 4.2 термогравіметричні криві вказують на відсутність вільної води в досліджуваних системах.

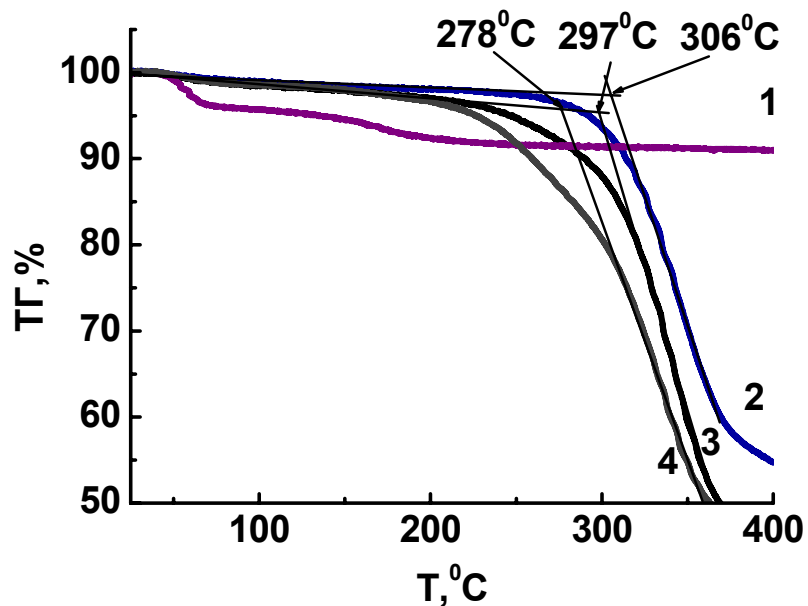


Рис. 4.2. Термогравіметричні властивості: 1 – кристалічної ФВК, органо-неорганічних полімерних систем, отриманих при використанні водного розчину ФВК, де вміст води у вихідній суміші: 2 – 1, 3 – 5, 4 – 9 мас.ч.

Таким чином, вищі значення провідностей полімерів, отриманих при використанні ФМК, порівняно з отриманими при використанні ФВК того ж масового складу, пояснюються меншою молекулярною масою ФМК порівняно з ФВК, і, відповідно, більшою кількістю присутніх в одиниці

об'єму полімеру протонів. Зміна провідностей вказаних полімерних матеріалів корелює зі зміною середніх молекулярних мас між вузлами зшивки їх матриць. При зростанні M_c ланцюги стають більш гнучкими і перенесення протонів через полімерну сітку полегшується.

Проведені розрахунки показують, що варіюванням концентрації водного розчину обох видів ГПК – фосфорвольфрамої і фосформолібденової кислот, можна в широких межах регулювати величину молекулярної маси ланцюга M_c між вузлами зшивки (і, відповідно, густину зшивки). З рис. 4.3 видно, що при зростанні величини M_c у 18 разів ($\lg M_c$ збільшується від 2,10 до 3,35) електропровідність епоксидного полімеру σ зростає на 8 десятичних порядків. Розрахована мінімальна величина M_c , яка відповідає максимальній густині зшивання з урахуванням хімічної будови ланцюга епоксидної смоли ЕД-20, складає величину $M_{c0} = 124,5$ г/моль. Цій величині відповідають мінімальні значення електропровідності σ_0 для епоксидного полімеру з ФВК і для полімеру з ФМК, які дорівнюють $6 \cdot 10^{-17}$ і $1 \cdot 10^{-17}$ См/см, відповідно. Причиною того, що провідність полімеру з ФВК вища, ніж з ФМК, є те, що ФВК є найсильнішою гетерополікислотою [126] і, відповідно, зв'язок протонів (носіїв заряду) з аніоном є слабшим, ніж у випадку ФМК.

Лінійна залежність провідності σ від величини M_c в логарифмічних координатах:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + n (\lg M_c - \lg M_{c0}) \quad (4.1)$$

вказує, що між величинами електропровідності σ і молекулярної маси M_c існує степенева залежність

$$\sigma = \sigma_0 (M_c/M_{c0})^n \quad (4.2)$$

де показник ступеня $n = 6$. Таке високе значення показника ступеня, яке свідчить про надзвичайно сильну залежність провідності від молекулярної маси між вузлами зшивки, може бути результатом зростання молекулярної

рухливості ланцюга при збільшенні M_c , що підвищує рухливість зарядів зі збільшенням вмісту води у вихідній суміші, приводить до полегшення міграції протонів.

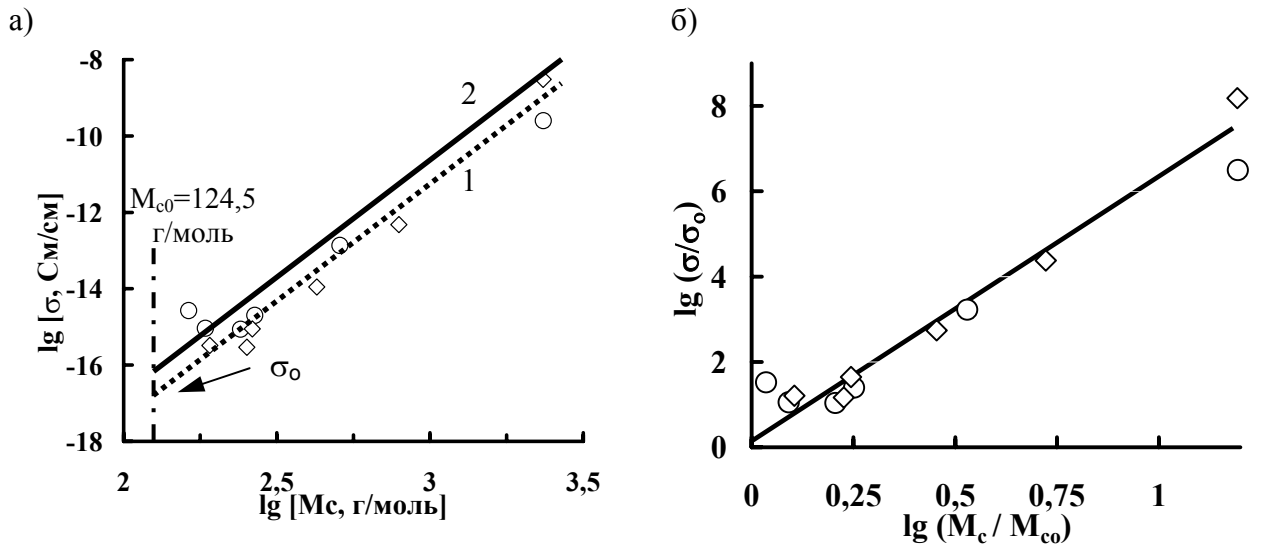


Рис. 4.3. Залежність провідності епокси-неорганічної системи від середньої молекулярної маси між вузлами зшивки: а) в загальному вигляді, при використанні кислот: 1 – ФМК; 2 – ФВК; штрихпунктирна лінія показує значення максимальної середньої молекулярної маси між вузлами зшивки для гранично зшитого епоксидного полімеру; б) в приведеному вигляді для обох полімерних систем.

4.1.2 Використання як твердника кристалічної ГПК. Вивчалася сорбція парів води в полімерній системі, затвердненій сухою ФВК при кімнатній температурі, в одному випадку, та додатково термооброблена при 80°C , в другому (рис. 4.4).

Кількість сорбованої води монотонно зростає і досягає 3,4 % для вихідної системи і 5,1 % для термообробленої за 1000 годин експозиції. Останній результат можна пояснити додатковим поглинанням води дегідратованими молекулами ФВК. Дегідратація фосфорвольфрамової

гетерополікислоти відбувається у процесі термообробки епоси-неорганічних полімерних систем.

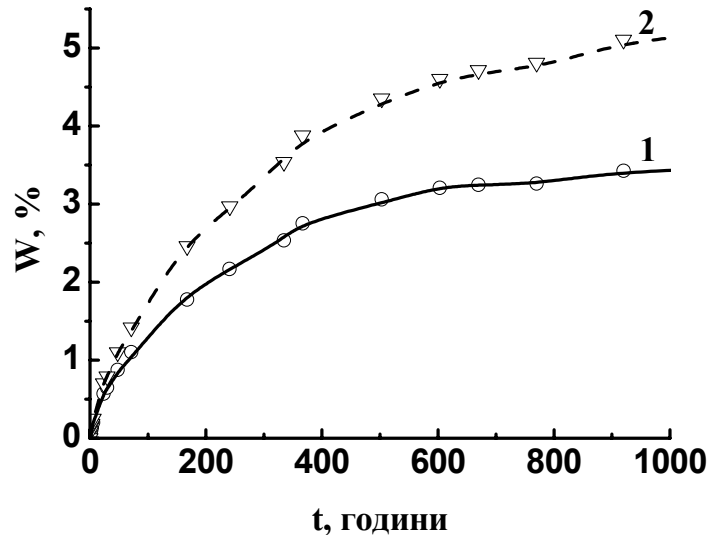


Рис. 4.4. Кінетика накопичення парів води в об'ємі органо-неорганічних полімерних систем складу ЕС/ФВК=75/25 мас.ч. у залежності від попередньої термообробки зразка: 1 – без термообробки; 2 – термообробка при 80°C протягом 3 годин.

Кінетика зміни електропровідності під дією парів води (рис. 4.5) не узгоджується з кінетикою накопичення води в об'ємі полімеру.

Електропровідність швидко зростає на 5 десятичних порядків і досягає максимуму за 70 годин експозиції в парах води, що відповідає 1 % сорбованої води для вихідної системи і 1,5 % для термообробленої. З подальшою експозицією величина електропровідності залишається незмінною, тоді як кількість сорбованої води продовжує зростати. Такий характер зміни електропровідності можна пояснити утворенням електроліту при взаємодії води з частинками сухої гетерополікислоти в епоксидній матриці, для чого достатньо невеликої кількості води. Міграція протонів крізь жорстку полімерну сітку утруднює перенос заряду і дає величину провідності на рівні 10^{-6} См/см. При цьому провідність зберігається сталою

протягом експозиції у воді від 100 до 1000 годин, це вказує на те, що ФВК не вимивається з матриці епоксидної смоли.

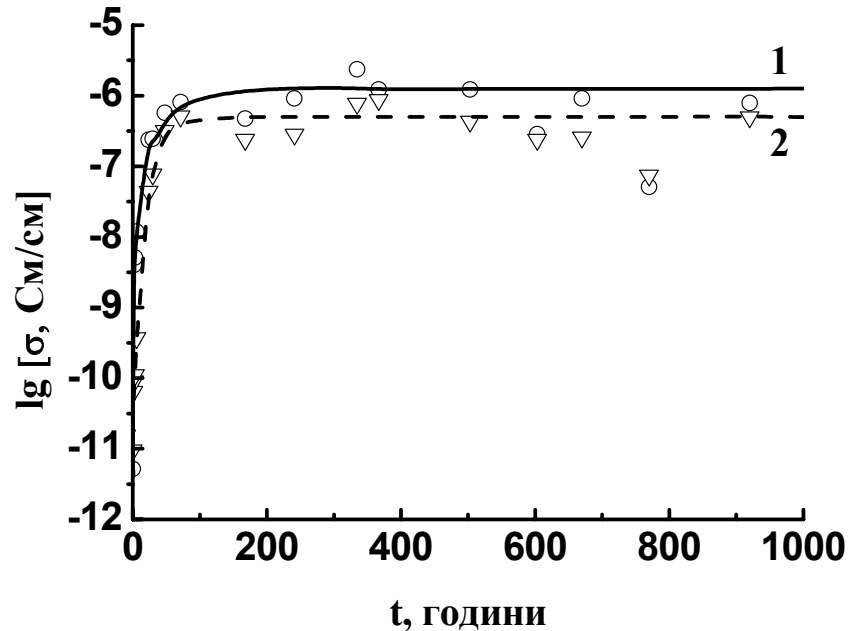


Рис. 4.5. Кінетика накопичення парів води в об'ємі органо-неорганічних полімерних систем складу ЕС/ФВК=75/25 мас.ч. в залежності від попередньої термообробки зразку: 1 – без термообробки; 2 – термообробка при 80°C протягом 3 годин.

Механізм провідності при твердненні ароматичного полімеру кристалічною ГПК такий же, як і у випадку використання розчинів, з тією лише поправкою, що більша частина протонів знаходиться всередині кристалу ГПК і протони повинні спершу надійти до поверхні кристалу, і лише після цього переміститися по полімерній матриці. При потраплянні води в такий полімер змінюється стан ГПК (вона переходить з кристалічного стану в гідратований) та, внаслідок утворення комплексних йонів з молекулами води завдяки водневим зв'язкам, з'являється ще 2 конкуруючі механізми провідності, розглянуті в розділі 1.1.2 для випадку перенесення протону молекулами води.

Очевидно, що надання полімеру водного провідного середовища викликає зміну механізму провідності в жорсткій полімерній матриці, що забезпечує кращий рівень провідності, ніж у сухого полімеру (рис. 4.6), а при досягненні вмісту води 1 мас.ч., досягається максимальна «пропускаюча» здатність протонів матрицею, і тому подальше введення води не спричиняє зміни провідності. Схему переносу протону в епоксидній матриці, що відповідає вище викладеним міркуванням, приведено на рис. 4.6.

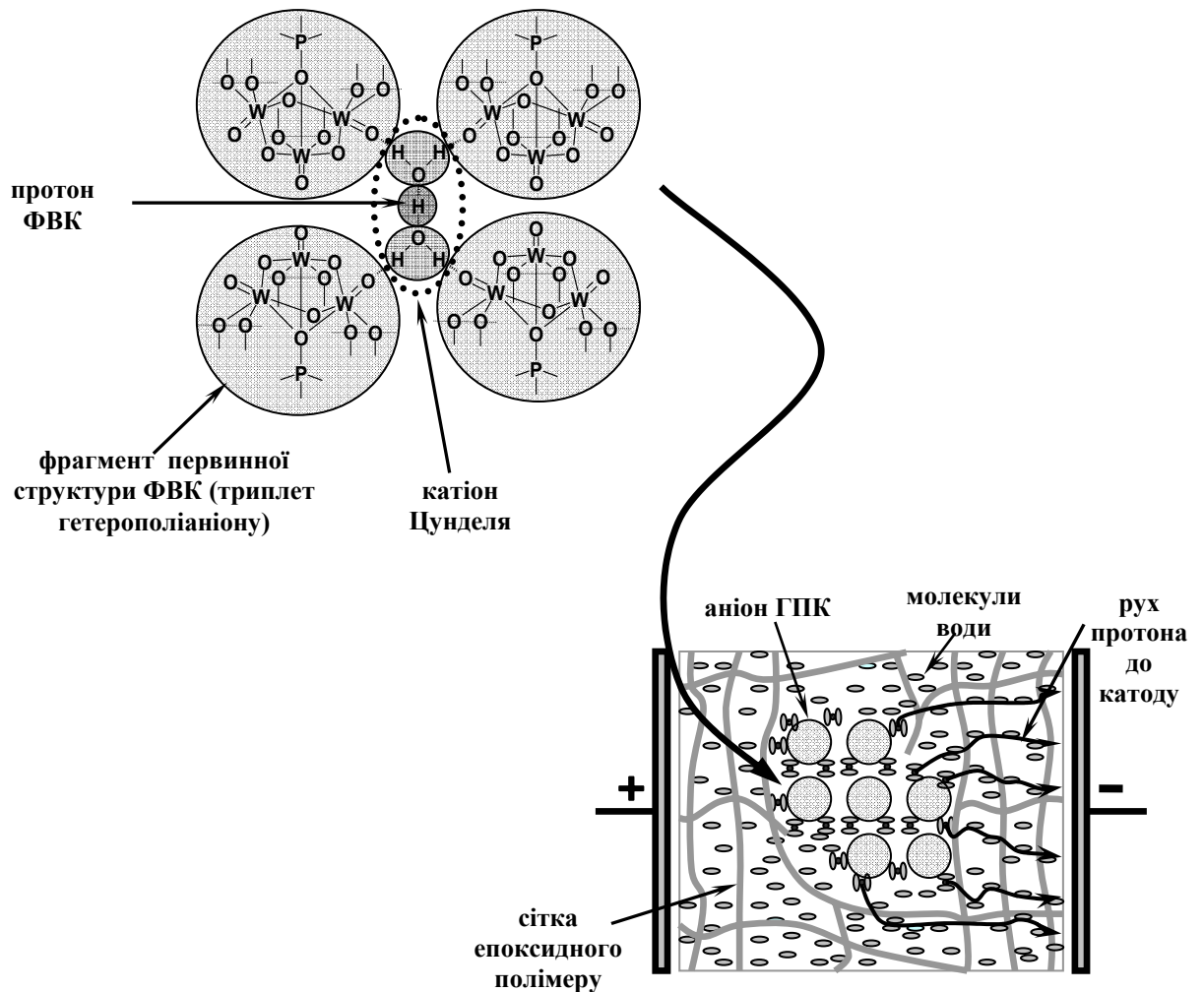


Рис. 4.6. Схема переносу заряду в епоксидній матриці, що містить кристали ФВК, в присутності води.

Не дивлячись на високий вміст кислоти в полімерах, затверднених порошковою сухою ФВК, високого рівня провідності досягти не вдалось. Це

пов'язано з характером її розподілу, а саме наявністю провідних кристалів ГПК у вигляді крупних включень, які розділені ізолюючою полімерною матрицею. Таким чином, подальшою задачею є досягнення рівномірного (колоїдного) розподілу ГПК в полімері, що при успішному виконанні дозволить отримати полімерний матеріал з рівнем провідності порядку 10^{-2} - 10^{-3} См/см.

4.2 Діелектричні властивості ароматичних епокси-неорганічних систем

4.2.1 Ізотермічні діелектричні спектри. На рис. 4.7 приведені ізотермічні діелектричні спектри для ароматичної епоксидної системи ЕД-20/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч.

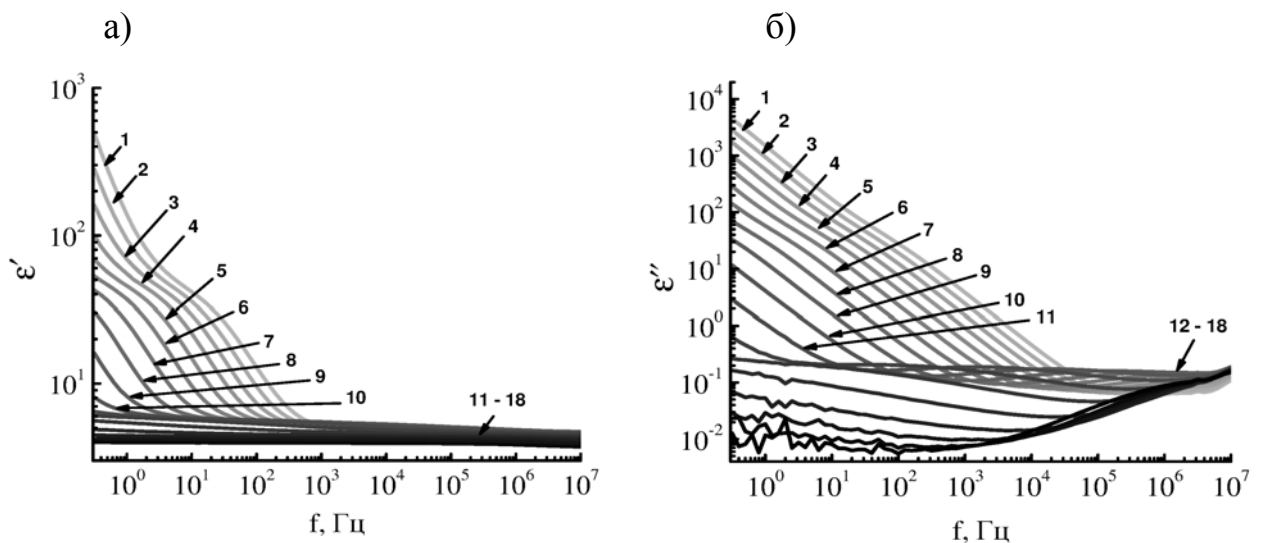


Рис. 4.7. Ізотермічні діелектричні спектри для ароматичної епоксидної системи ЕД-20/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч.: а) дійсна ϵ' , б) уявна ϵ'' частини комплексної діелектричної проникності за температури досліджень: 1 - 200, 2 - 190, 3 - 180, 4 - 170, 5 - 160, 6 - 150, 7 - 140, 8 - 130, 9 - 120, 10 - 110, 11 - 100, 12 - 90, 13 - 80, 14 - 70, 15 - 60, 16 - 50, 17 - 40, 18 - 30°C.

4.2.2 Температурні залежності електропровідності досліджуваних ароматичних

систем. На рис. 4.8 приведено обернені температурні залежності провідностей (σ_1 та σ_2). Оскільки вони характеризуються відхиленням від лінійності, то, очевидно, що на процеси переносу заряду крім молекулярної рухливості впливає вільний об'єм і дані експериментальні величини доцільно апроксимувати з використанням рівняння Вогеля-Таммана Фальчера (ВТФ):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-B / (T - T_0)), \quad (4.3)$$

де σ_0 – теоретичне значення провідності при $T \rightarrow \infty$, См/см, B – енергія псевдоактивації, град, T_0 – температура, при якій вільний об'єм полімеру $f \rightarrow 0$, К.

Частка вільного об'єму при температурі склування, яка є важливою характеристикою структурування, що в поєднанні з молекулярною рухливістю полімерного матеріалу впливає на його провідність, визначалася згідно співвідношення:

$$f_c = (T_c - T_0) / B \quad (4.4)$$

Також використання теорії ВТФ дозволило оцінити параметр структурної фрагільності системи:

$$D = B / T_0 \quad (4.5)$$

Результати розрахунків приведені в таблиці 4.1.

Для системи на основі ароматичного олігомеру ЕД-20 спостерігається наступна тенденція: при збільшенні вмісту води у вихідній суміші від 1 мас.ч. (рис. 4.8, а) до 3 мас.ч. (рис. 4.8, б) різниця між величинами σ_1 та σ_2 зменшується і до 9 мас.ч. – практично зникає, хоча все таки ще можна відмітити по два значення σ (рис. 4.8, в).

Також цікаво відмітити, що збільшення вмісту води у вихідній суміші зменшує температуру при якій проявляється σ . Низький вміст води (1 мас.ч.)

для системи на основі ЕД-20 не дозволяє отримати необхідну для аналізу кількість точок σ_2 при проведенні вимірювань у вказаному температурному інтервалі (рис. 4.8, а).

Значне відхилення ($T_c - T_o$) для ароматичних систем (до 100 град порівняно з 51,6 град, відповідно теорії [127]) очевидно, пов'язане з утворенням напружених епоксидних матриць внаслідок високих швидкостей та температур протікання каталітичної реакції.

Параметр структурної фрагільності для досліджуваних систем знаходиться в межах 7,6 – 5,4. Таким чином, згідно класифікації запропонованої в роботі [128] розглянуті системи відносяться до фрагільних ($D < 10$). Це означає, що у склоподібному стані дані системи проявлятимуть крихкість.

Таблиця 4.1

**Параметри ВТФ для епокси-фосфорвольфрамових систем
різного складу**

Склад полімеру ЕД-20/ФВК/вода мас.ч.	Опрацьована крива	σ_o , См/см	В, град	T_o , К	$T_c - T_o$, град	D	f_c
99/1/1	σ_1	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1802	300	90	6,0	0,050
	σ_2	—					
99/1/3	σ_1	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1788	270	100	6,6	0,056
	σ_2	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1499	280	90	5,4	0,060
99/1/9	σ_1	$3,2 \cdot 10^{-5}$	1779	235	102	7,6	0,057
	σ_2	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1607	238	99	6,8	0,062

4.3 Висновки до розділу

1. При затвердненні епоксидного олігомеру в присутності водних розчинів ГПК різних концентрацій, можна отримувати системи з різною

величиною молекулярної маси між вузлами зшивки, що дозволяє регулювати електропровідні характеристики. Зростання M_c зі збільшенням вмісту води у вихідній суміші виникає внаслідок зростання кількості обривів молекулярних ланцюгів при взаємодії активних центрів ланки, що росте, з молекулами води. Тип ГПК на властивості полімеру впливає несуттєво.

2. Зменшення кількості сорбованої полімером води при термообробці органо-неорганічних полімерних систем, затвердненого сухою ФВК, пояснюється збільшенням густини сітки епоксидну при термообробці, за рахунок чого сповільнюється процес сорбції. Електропровідність цієї системи швидко зростає на початковій ділянці, залишаючись сталою при подальшій експозиції в парах води, що, очевидно, пов'язано з утворенням електроліту в епоксидній матриці уже при невеликому значенні вологопоглинання.

3. При введенні у вихідну суміш великих кількостей води подальша термообробка впливає на теплофізичні характеристики в більшій мірі, ніж при використанні малих кількостей води. Це пов'язано з виділенням меншої кількості теплоти в ході реакції полімеризації при високому вмісті води, внаслідок чого степінь зшивання невисока і є можливість подальшого дозатверднення при термообробці.

4. Вищі температури склування для полімерів, затверднених ФМК, ніж для полімерів, затверднених ФВК, при однаковій густині зшивки пов'язані із меншим вільним об'ємом полімеру, що сприяє зменшенню рухливості ланок.

5. Регулювання вмісту розчинника поліоксометалату у вихідній суміші дозволяє отримувати матеріали з заданими теплофізичними характеристиками, і, відповідно, фізико-механічними властивостями.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АЛІФАТИЧНИХ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

5.1 Протонна провідність

Як видно з рис. 5.1, рівень електропровідності систем на основі аліфатичних ЕС (криві 1 і 2) є значно вищим, ніж на основі ароматичної (крива 3), при чому вміст розчинника у вихідній суміші впливає на значення провідності в незначній мірі. Це зумовлено двома причинами: 1) при температурі вимірювань аліфатичні зразки знаходяться у високоеластичному стані (T_c знаходиться в межах близько мінус 20-30°C) (рис. 5.2), а ароматичні – у склоподібному ($T_c=(70-100)^\circ\text{C}$), що надає високої рухливості полімерним ланкам, і відповідно, кращих умов для перенесення заряду; 2) у складі аліфатичних систем є значний вміст етерного кисню, який сприяє руху протону при накладанні електричного поля до системи.

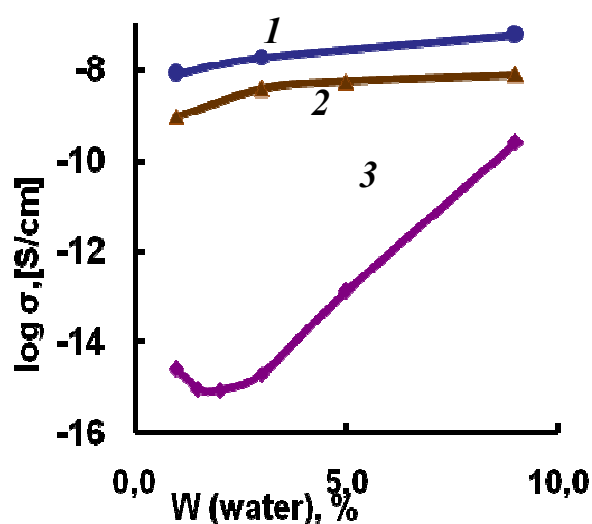


Рис. 5.1. Зміна електропровідності епокси-неорганічних систем на основі ЕС: 1 - ДЕГ-1; 2 - ЛО; 3 - ЕД-20 (для порівняння), затверднених водним розчином ФВК при різному вмісті води у вихідній суміші.

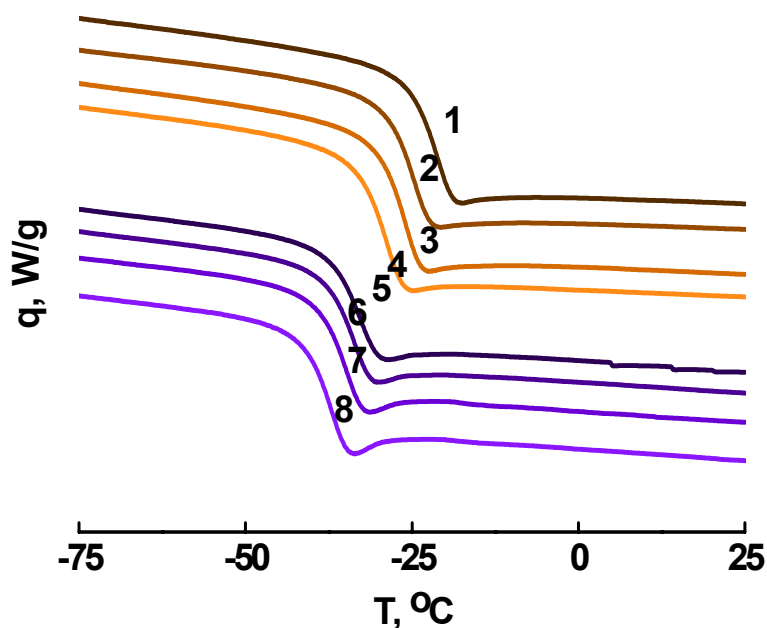


Рис. 5.2. Теплофізичні властивості аліфатичних органо-неорганічних полімерних систем складу ЕС/ФВК =99/1 мас.ч. з вмістом води у вихідній суміші: 1, 5 – 1 мас.ч., 2, 6 – 2 мас.ч., 3, 7 – 3 мас.ч., 4, 8 – 5 мас.ч., де ЕС: 1-4 – ДЕГ-1, 5-8 – ЛО.

5.2 Діелектрична поведінка систем на основі індивідуальних аліфатичних епоксидних олігомерів

5.2.1 Діелектрична поведінка систем на основі аліфатичної дифункціональної ЕС ДЕГ-1. На рис. 5.3 приведено ізотермічні діелектричні спектри для аліфатичної епоксидної системи ДЕГ-1/ФВК/вода зі співвідношенням компонентів 99/1/3 мас.ч., відповідно.

Видно, що характер діелектричних кривих ϵ' різним в склоподібному стані полімеру (нижче мінус 20°C) та в високоеластичному (вище мінус 20°C). Зокрема, криві дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' отримані для зразків, які знаходились у високоеластичному стані, мають помітне плече в області частот 10^2 - 10^5 Гц. На кривих уявної частини комплексної діелектричної проникності ϵ'' плече також присутнє,

хоча виражене слабше, ніж на ϵ' . Ці специфічні ділянки на вказаних діелектричних кривих зі зростанням температури вимірювання зміщуються у сторону вищих частот. Такий характер ізотермічних діелектричних спектрів не є класичним і потребує додаткового аналізу.

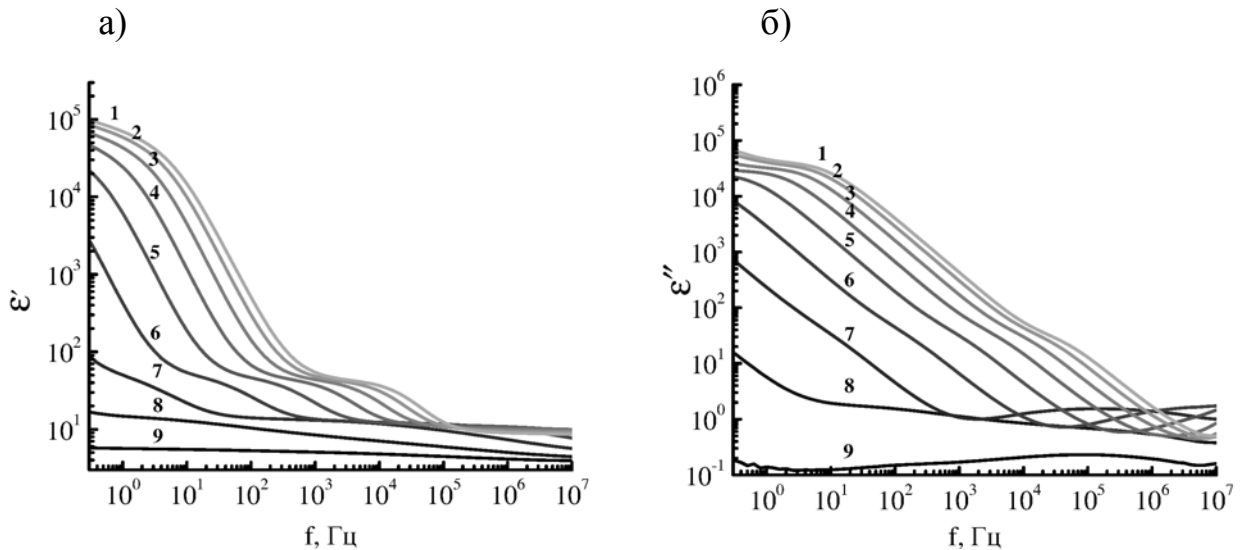


Рис. 5.3. Ізотерми діелектричних спектрів для аліфатичної епоксидної системи ДЕГ-1/ФВК/вода = 99/1/3. Частини комплексної діелектричної проникності: а) дійсна ϵ' , б) уявна ϵ'' , отримані за температур: 1 - 120°C, 2 - 100°C, 3 - 80°C, 4 - 60°C, 5 - 40°C, 6 - 20°C, 7 - 0°C, 8 - мінус 20°C, 9 - мінус 40°C.

З метою виявлення впливу кількості води у вихідній суміші на діелектричні особливості досліджуваних систем, на рис. 5.4 приведено діелектричні ізотерми ϵ' та ϵ'' , отримані при 100°C, для аліфатичних епоксидних систем ДЕГ-1/ФВК/вода = 99/1/(1-9) мас.ч., тобто з різним вмістом води (від 1 до 9 мас.ч.) у вихідній суміші.

З приведенного рис. 5.4 видно, що підвищення вмісту води у вихідній суміші приводить до:

- зростання величин ϵ' та ϵ'' у низькочастотній області, очевидно, внаслідок електродної поляризації,

- зникнення плеча на частотних залежностях ϵ' та ϵ'' в середньочастотній області.

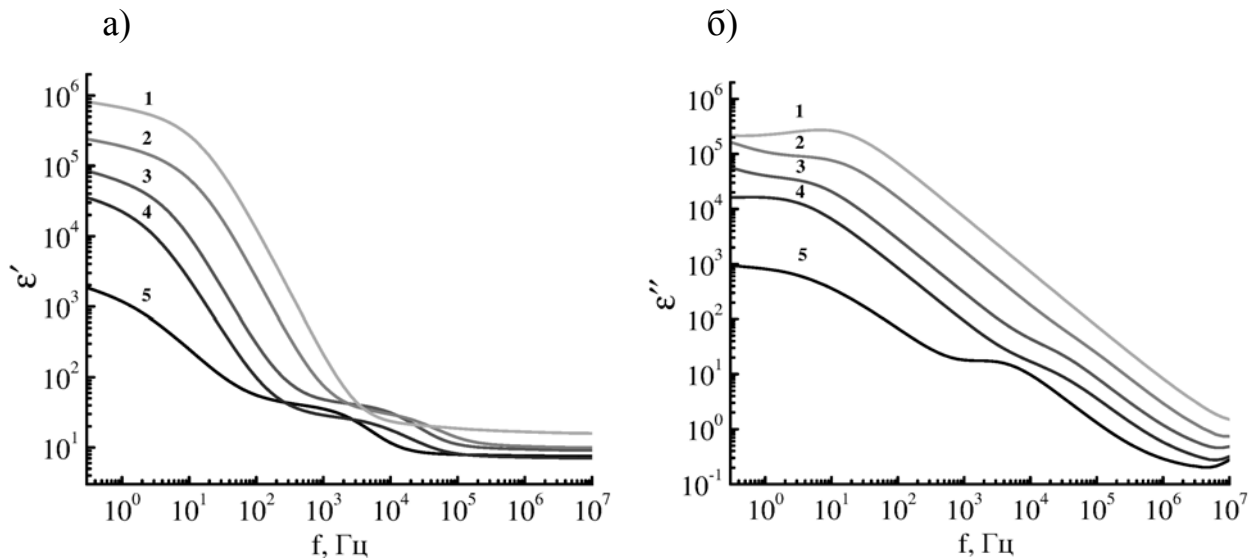


Рис. 5.4. Ізотерми діелектричних спектрів для аліфатичної епоксидної системи ДЕГ-1/ФВК/вода, отримані за температури 100°C. Частини комплексної діелектричної проникності: а) дійсна ϵ' , б) уявна ϵ'' ; вміст води у вихідній суміші: 1 - 9, 2 - 5, 3 - 3, 4 - 2, 5 – 1 мас.ч.

На рис. 5.5 приведено ізотерми σ' при різному вмісті води в реакційній суміші, отримані при 20 (рис. 5.5, а) та 100°C (рис. 5.5, б). Очевидно, що вміст води в реакційній суміші та температура, при якій проводяться вимірювання, впливає на величину σ' та характер отриманих кривих, зокрема, на кривих присутні два плато провідності σ_1 та σ_2 (величини σ' при виході на полицю).

Таким чином, підвищення вмісту води у вихідній суміші приводить до:

- зростання величин σ' , в т.ч і величин провідності σ_1 та σ_2 ,
- виродження двох плато провідності σ_1 та σ_2 в одне.

Підвищення температури вимірювання приводить до:

- росту рівня провідності (зокрема, у приведеному випадку, при підвищенні температури від 20 до 100°C, рівень провідності зростає більш ніж на два порядки),

- зміщення плато провідності σ_1 та σ_2 у високочастотну область.

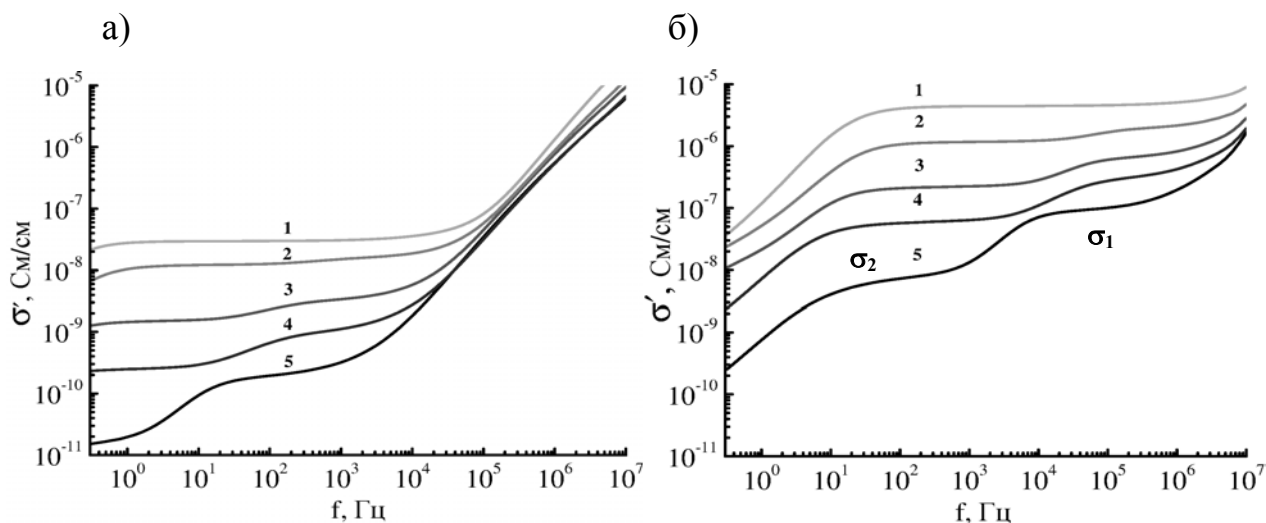


Рис. 5.5. Ізотерми електропровідності σ' для аліфатичної епоксидної системи ДЕГ-1/ФВК/вода; температура досліджень: а) 20, б) 100°C; вміст води у вихідній суміші: 1 - 9, 2 - 5, 3 - 3, 4 - 2, 5 – 1 мас.ч.

Як видно, вплив температури та вмісту води у вихідній суміші на частотні залежності дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , та на дійсну частину комплексної провідності σ' узгоджуються між собою, і, відхилення від класичної поведінки (присутність плечей на частотних залежностях ϵ' і ϵ'' та поличок на частотних залежностях σ'), очевидно, зумовлені формуванням структурних неоднорідностей досліджуваних епокси-фосфоровольфрамівих полімерних систем.

5.2.2 Діелектрична поведінка систем на основі аліфатичної трифункціональної ЕС ЛО. Таким чином, можна відмітити, що діелектрична поведінка є схожою при використанні всіх трьох олігомерів, з тою різницею, що для ароматичної системи на основі ЕД-20 (див. підрозділ 4.2) досліджувані явища проявляються за вищих значень температур, що пов'язано з більш високими температурами склування цих систем (в межах 120-60°C, залежно від вмісту води у вихідній суміші) та

аліфатичних олігомерів (у межах від мінус 40 до мінус 20°C). Подібність діелектричної поведінки епоксидних матеріалів (насамперед присутність плеча на ізотермічних діелектричних спектрах), отриманих на основі як ароматичного, так і аліфатичних епоксидних олігомерів, дає можливість очікувати аналогій в механізмах провідності таких систем.

5.2.3 Температурні залежності провідностей для систем на основі аліфатичних ЕС. На рис. 5.6 приведено обернені температурні залежності провідностей (σ_1 та σ_2). Оскільки вони характеризуються відхиленням від лінійності, то очевидно, що на процеси переносу заряду крім молекулярної рухливості впливає вільний об'єм і дані експериментальні величини доцільно апроксимувати з використанням рівняння Вогеля-Таммана Фальчера (ВТФ):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-B / (T - T_0)), \quad (5.1)$$

де σ_0 – теоретичне значення провідності при $T \rightarrow \infty$, См/см, B – енергія псевдоактивації, град, T_0 – температура, при якій вільний об'єм полімеру $f \rightarrow 0$, К.

Для всіх трьох типів систем – на основі ароматичного олігомеру ЕД-20 (рис. 5.6, а-в), аліфатичних олігомерів ДЕГ-1 (рис. 5.6, г-е) та ЛО (рис. 5.6, є-з) – спостерігається одна тенденція: при збільшенні вмісту води у вихідній суміші від 1 мас.ч. (рис. 5.6, а, г, є) до 3 мас.ч. (рис. 5.6, б, д, ж) різниця між величинами σ_1 та σ_2 зменшується і до 9 мас.ч. – зникає (рис. 5.6, є, з), хоча для системи на основі ЕД-20 все таки ще можна відмітити по два значення σ (рис. 5.6, в).

Також цікаво відмітити, що збільшення вмісту води у вихідній суміші зменшує температуру при якій проявляється σ . Низький вміст води (1 мас.ч.) для системи на основі ЕД-20 не дозволяє отримати необхідну для аналізу кількість точок σ_2 при проведенні вимірювань у вказаному температурному інтервалі (рис. 5.6 а).

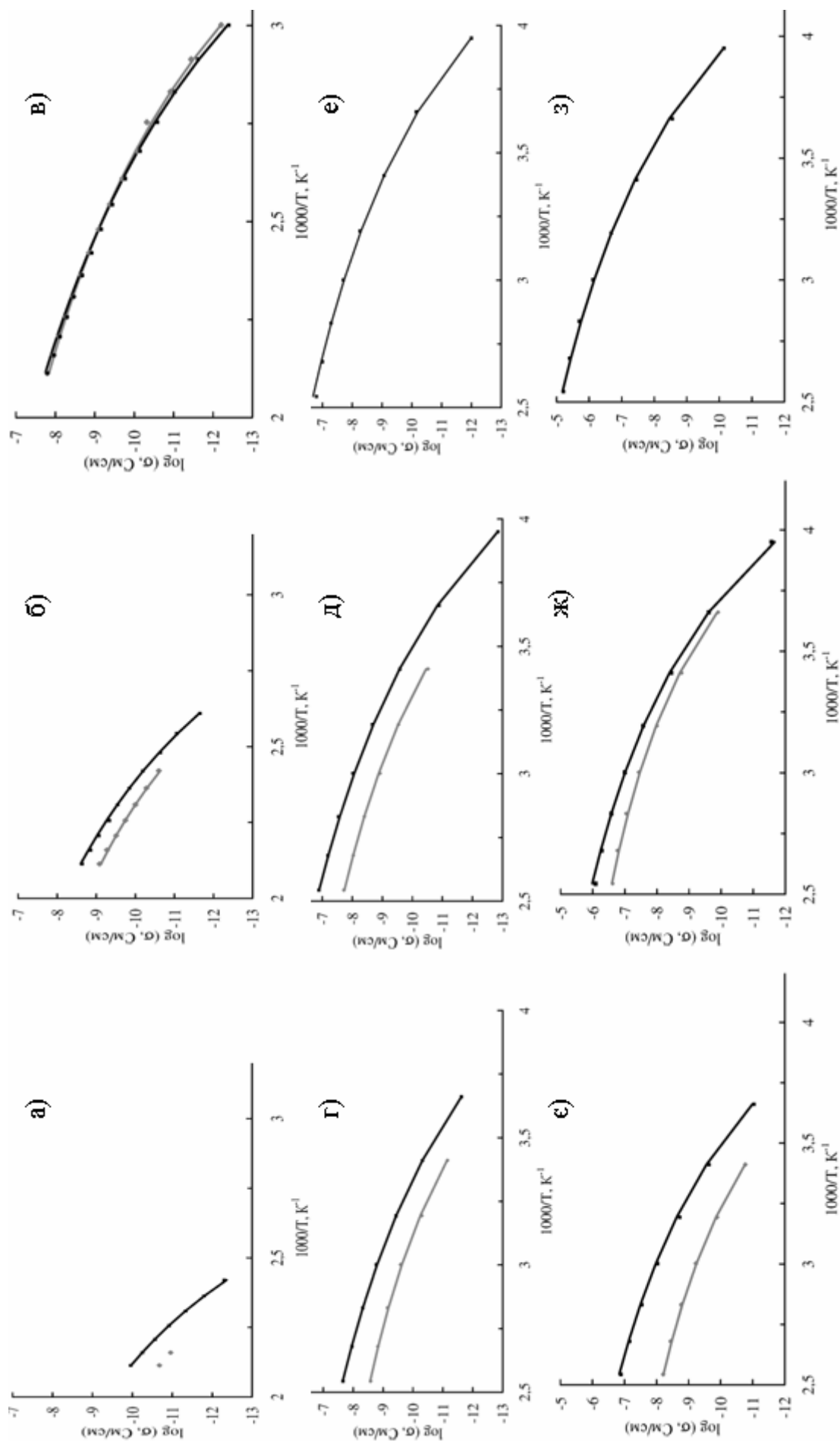


Рис. 5.6. Залежності ВТФ, отримані для епоксид-неорганічних систем складу ЕС/ФВК/вода = 99/1/(1-9): чорні криві – σ_1 та сірі – σ_2 ; ЕС: а-в) ароматична ЕД-20 та аліфатичні г-е) ДЕГ-1, е-з) ЛО; вміст води у вихідній суміші: а, г, є – 1, б, д, ж – 3, в, е, з – 9 мас.ч.

Частка вільного об'єму при температурі склування, яка є важливою характеристикою структурування, що в поєднанні з молекулярною рухливістю полімерного матеріалу впливає на його провідність, визначається згідно співвідношення:

$$f_c = (T_c - T_0) / V \quad (7.9)$$

Також використання теорії ВТФ дозволяє оцінити параметр структурної фрагільності системи:

$$D = V / T_0 \quad (7.10)$$

Результати розрахунків приведені в таблиці 5.1.

Різниця $(T_c - T_0)$ для аліфатичних полімерних систем близька до теоретичного значення 51,6 град [127]. Значне відхилення $(T_c - T_0)$ для ароматичних систем (до 100 град) очевидно, пов'язане з утворенням напружених епоксидних матриць внаслідок високих швидкостей та температур протікання каталітичної реакції.

Вказана різниця температур впливає на вільний об'єм. Найменший вільний об'єм при температурі склування характерний для систем на основі аліфатичного олігомеру ЛО ($f_c = 0,033-0,038$), дещо більший для систем на основі ДЕГ-1 ($f_c = 0,044-0,050$), найвищий для систем на основі ароматичної ЕС ЕД-20 ($f_c = 0,050-0,062$). Збільшення f_c полімерного матеріалу повинно приводити до збільшення провідності системи, проте слід враховувати, що це відноситься до провідності полімеру, вимірної при T_c , яка для ароматичної системи є вищою, ніж для аліфатичних.

Параметр структурної фрагільності для досліджуваних систем знаходиться в межах 7,5 – 3,9. Таким чином, згідно класифікації запропонованої в роботі [128] розглянуті системи відносяться до фрагільних

($D < 10$). Це означає, що у склоподібному стані дані системи проявлятимуть крихкість.

Таблиця 5.1

**Параметри ВТФ для епокси-фосфорвольфрамівих систем
різного складу**

Використана смола	Склад полімеру ЕС/ФВК/вода мас.ч.	Опрацьована крива	σ_0 , См/см	В, град	T_0 , К	$T_c - T_0$, град	D	f_c
ДЕГ-1	99/1/1	σ_1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1127	200	50	5,6	0,044
		σ_2	$7,9 \cdot 10^{-7}$	892	210	40	4,3	0,045
	99/1/3	σ_1	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1078	195	51	5,5	0,047
		σ_2	$1,9 \cdot 10^{-5}$	808	205	41	3,9	0,050
	99/1/9	σ_1	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1155	185	53	6,2	0,048
		σ_2	—					
ЛО	99/1/1	σ_1	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1286	190	50	6,8	0,038
		σ_2	$5,0 \cdot 10^{-7}$	983	205	35	4,8	0,035
	99/1/3	σ_1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1388	185	52,5	7,5	0,038
		σ_2	$6,3 \cdot 10^{-6}$	1128	200	37,5	5,6	0,033
	99/1/9	σ_1	$7,9 \cdot 10^{-5}$	1237	185	46	6,7	0,037
		σ_2	—					

Високі значення енергій псевдоактивації переносу протону для систем на основі ароматичної смоли ЕД-20, яке досягає величини 1802 К, порівняно з аліфатичними системами (максимум 1388 К), очевидно, пов'язане з відмінністю в механізмах переносу протону у вказаних системах.

5.3 Діелектрична поведінка систем на основі сумішей ароматичного епоксидного олігомера ЕД-20 з аліфатичними ДЕГ-1 або ЛО

5.3.1 Дослідження полімерної системи на основі суміші смол ЕД-20/ДЕГ-1. Для того, щоб зрозуміти вплив співвідношення епоксидних олігомерів ЕС=ЕД-20/ДЕГ-1 на властивості отриманих полімерних систем, на рис. 5.7 приведено діелектричні ізоТЕРМИ ϵ' та ϵ'' , зняті при 100°C, для епоксидних систем ЕС/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч.

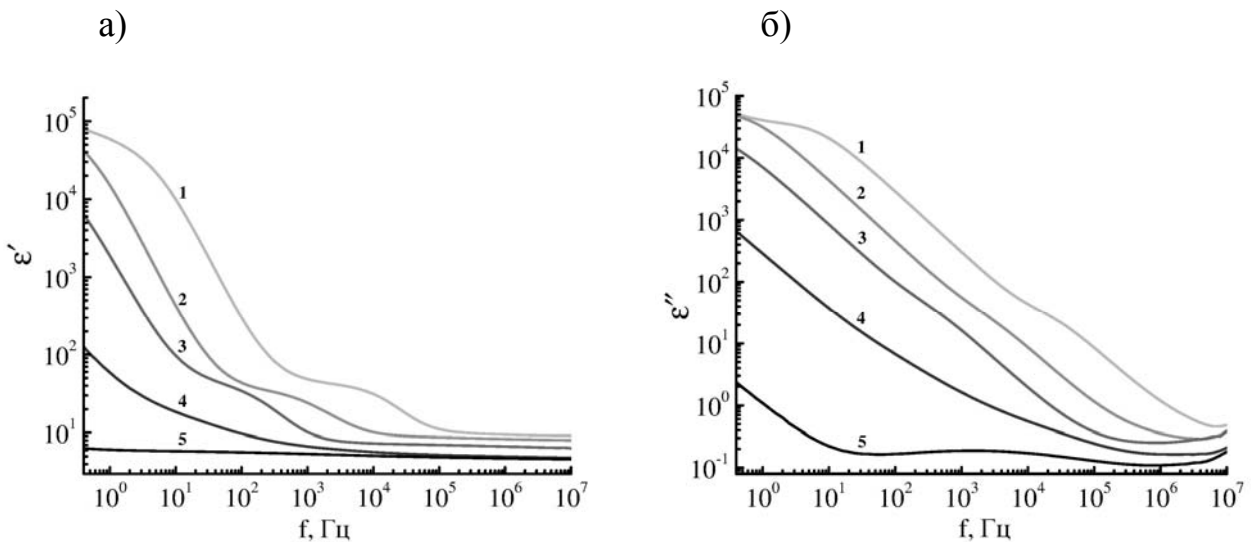


Рис. 5.7. Ізотермічні діелектричні спектри для епоксидної системи ЕС/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч., отримані при температурі 100°C. Частини комплексної діелектричної проникності: а) дійсна ϵ' , б) уявна ϵ'' . Суміш ЕС: ЕД-20/ДЕГ-1: 1 – 0/100, 2 – 25/75, 3 – 50/50, 4 – 75/25, 5 – 100/0 %.

З приведенного рис. 5.7 видно, що підвищення частки ЕД-20 в складі епоксидної смоли ЕС приводить до:

- зменшення величин ϵ' та ϵ'' у низькочастотній області, очевидно внаслідок зменшення впливу електродної поляризації,
- зникнення плеча на частотних залежностях ϵ' та ϵ'' у середньочастотній області.

На рис. 5.8 приведено ізоТЕРМИ σ' при різному співвідношенні ароматичної та аліфатичної ЕС у вихідній суміші, зняті при 20 (рис. 5.8, а) та 100°C (рис. 5.8, б).

Очевидно, що склад суміші ЕС та температура, за якої проведено вимірювання, впливає на величину σ' та характер отриманих кривих, зокрема на присутність двох плато провідності σ_1 та σ_2 . Підвищення вмісту ЕД-20 у вихідній суміші приводить до зменшення і навіть зникнення величин плато провідності σ_1 та σ_2 . Підвищення температури вимірювання приводить до:

- росту рівня провідності (зокрема, у приведеному випадку, при підвищенні температури від 20 до 100°C, рівень провідності зростає більш ніж на два порядки),
- зміщення плато провідності σ_1 та σ_2 у високочастотну область.

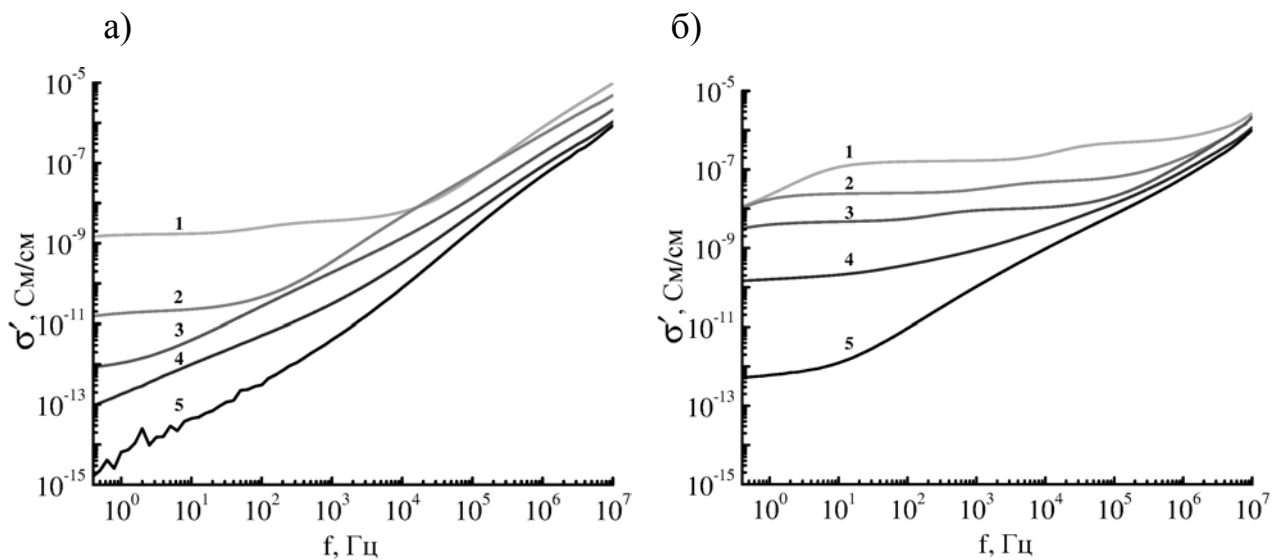


Рис. 5.8. Ізотерми σ' для епоксидної системи ЕС/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч.; температура досліджень: а) 20, б) 100°C для зразків на основі суміші епоксидних олігомерів ЕС: ЕД-20/ДЕГ-1: 1 – 0/100, 2 – 25/75, 3 – 50/50, 4 – 75/25, 5 – 100/0 %.

5.3.2 Порівняння електроактивних епоксидних систем, отриманих на основі сумішей ЕС ЕД-20/ДЕГ-1 та ЕД-20/ЛО. Рівень провідності для епоксидних полімерних матеріалів, отриманих на основі суміші ароматичної смоли ЕД-20 та аліфатичних ДЕГ-1 (рис. 5.9, а) і ЛО (рис. 5.9, б) та відповідні

температури склування корелюють між собою. При зростанні вмісту аліфатичної смоли від 0 до 100% у суміші ЕС температура склування зменшується від 100 до мінус 27 (при використанні ДЕГ-1) і мінус 32°C (ЛО), що спричиняє підвищення молекулярної рухливості ланцюгів епоксидної матриці. Збільшення вмісту вказаних аліфатичних смол також сприяє зростанню кількості етерного кисню в хімічній будові отриманих електроактивних полімерних матеріалів, що впливає на механізм, а отже, і на рівень провідності.

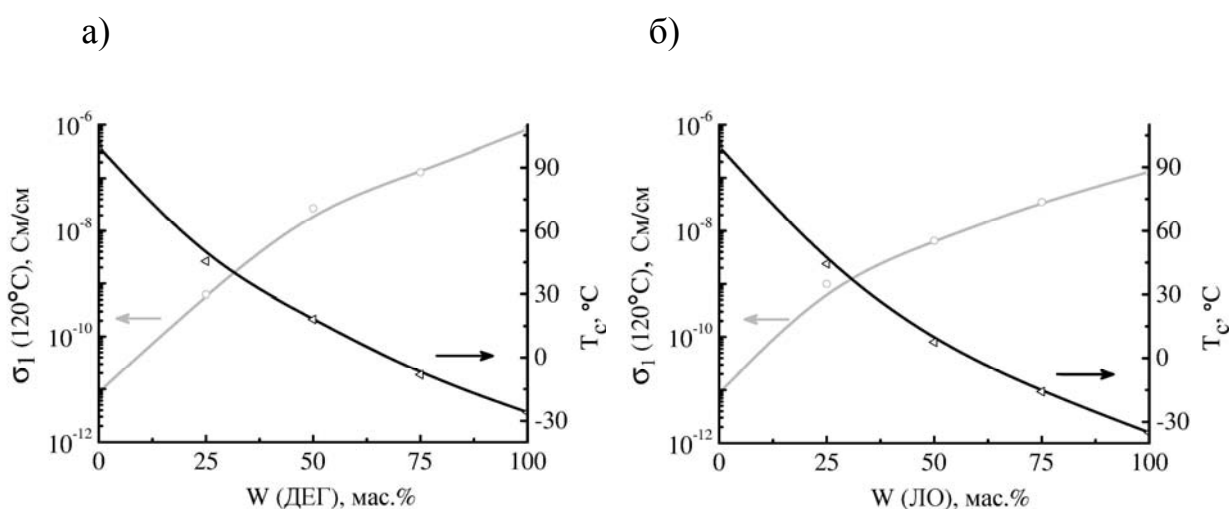


Рис. 5.9. Провідність та температури склування для епоксидних систем на основі сумішей епоксидних олігомерів ЕС/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч.: а) ЕС: ЕД-20/ДЕГ-1, б) ЕС: ЕД-20/ЛО.

Таким чином, внаслідок сумарного впливу підвищення молекулярної рухливості ланок епоксидного полімеру та підвищення вмісту етерного кисню в хімічній будові полімерного матеріалу при зростанні вмісту аліфатичного олігомеру від 0 до 100% в суміші ЕС (тобто при переході від ароматичної смоли до аліфатичної), відбувається зростання провідності на 5 (ДЕГ-1) і 4 (ЛО) порядки (за температури 120°C). Температура вимірювань вибрана таким чином, що всі досліджувані системи знаходяться в високоеластичному стані. Вищі величини провідності для системи, що

містить ДЕГ-1, порівняно з ЛО, узгоджуються зі співвідношенням у величинах вільного об'єму для даних систем (табл. 5.1).

5.4 Моделі електропровідності полімерних систем, отриманих при використанні водних розчинів ГПК

5.4.1 Моделі електропровідності полімерних систем, залежно від вмісту води у вихідній суміші. Як видно з матеріалу підрозділу 5.2, характер впливу вмісту води у вихідній суміші на протонну провідність є однаковий для випадку як ароматичного, так і алифатичних полімерів (наприклад, наявність двох плечей та їх поступове виродження в одне зі зростанням рівня води у вихідній суміші на частотних залежностях σ').

Розглянемо дві системи з різною діелектричною поведінкою – епоксидні полімерні системи на основі ДЕГ-1 з вмістом розчинника у вихідній суміші 3 мас.ч. (рис. 5.10) та 9 мас.ч. (рис. 5.11). При співставленні дійсної частини комплексної провідності та уявної частини електричного модуля для системи з вмістом води 3 мас.ч. (рис. 5.10, а) спостерігається відповідність двох максимумів M'' двом зламам кривої σ' . Тобто максимумами на кривій M'' пов'язані з релаксацією провідності. Приведена для цієї системи діаграма Кола-Кола $z'=f(z'')$ відповідає електричній схемі, що містить три послідовно з'єднані елементи: 1) два паралельно розташовані постійні фазові елементи CPE_1 та CPE_2 (похила крива на кривій z' вище 75 кОм); 2) паралельно з'єднані конденсатор C_1 та опір R_1 (півколо в області $z' \sim 0 - 25$ кОм); 3) паралельно з'єднані конденсатор C_2 та опір R_2 (півколо в області $z' \sim 25 - 75$ кОм) (рис. 5.10, б).

При співставленні дійсної частини комплексної провідності та уявної частини електричного модуля для системи з вмістом води 9 мас.ч. (рис. 5.11, а) спостерігається відповідність одного максимуму M'' одному зламу кривої σ' , що є класичною поведінкою релаксації провідності.

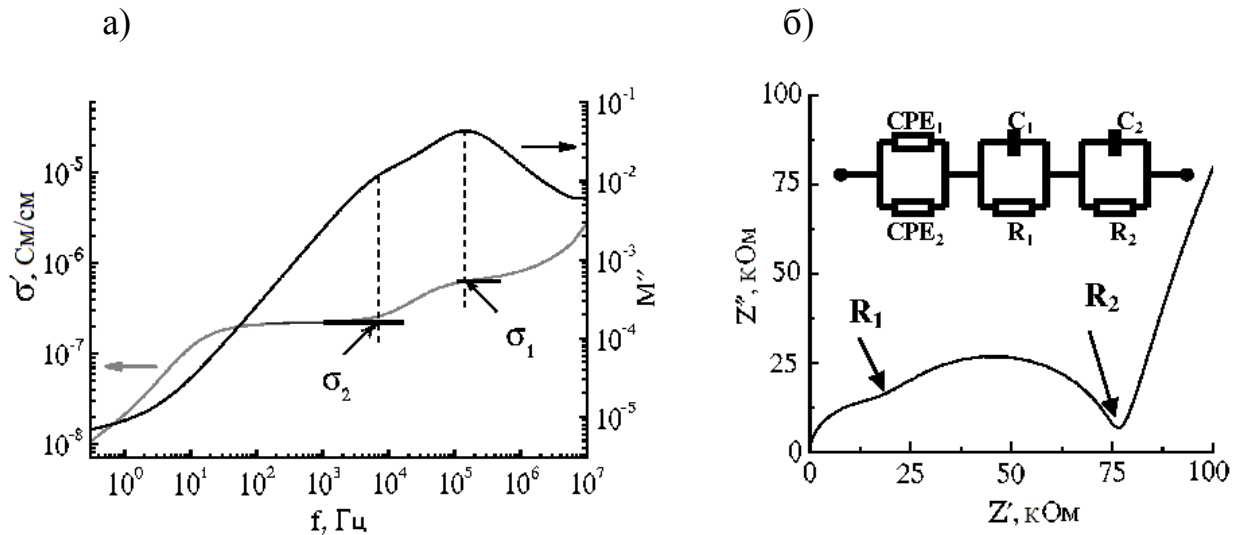


Рис. 5.10. Зв'язок діелектричних характеристик зі моделлю електричної структури протонпровідного епоксидного полімеру ДЕГ-1/ФВК/вода = 99/1/3 мас.ч.: а) об'єднана частотна залежність дійсної частини комплексної провідності та уявної частини електричного модуля, б) діаграма Кола-Кола та відповідна їй електрична схема.

Приведена діаграма Кола-Кола $z'=f(z'')$ для цієї системи відповідає електричній схемі, що містить два послідовно з'єднані елементи: 1) постійний фазовий елемент СРЕ (похила пряма на кривій z' вище 7 кОм); 2) паралельно з'єднані конденсатор С та опір R (півколо в області $z' \sim 0 - 7$ кОм) (рис. 5.11, б).

Фазовий елемент (СРЕ) може з'являтися у випадку наявності межі поділу фаз. Наявність двох СРЕ та двох послідовних ділянок ланцюга, що містять ємнісну складову та опір, вказує на присутність в системі (з вмістом води у вихідній суміші 3 мас.ч.) двох ділянок з різними характеристиками, через які заряд рухається послідовно. На рисунку 5.12, а зображена структурна модель епоксидного полімеру, серед ланцюгів якого знаходиться молекула ФВК. Вказана молекула являє собою аніон (сіре коло) із зарядом 3⁻ та три протони (чорні кружки) із зарядом 1⁺ кожний.

Таким чином, молекула ГПК є джерелом протонів, як носіїв заряду. Сама ж молекула ГПК, внаслідок каталітичної дії на епоксидний олігомер у

процесі синтезу, спричинила утворення сітки епоксидного полімеру. Отже, можна зробити припущення, що в присутності малої кількості розчинника при твердненні полімеру процес структурування відбувається бурхливіше в безпосередній близькості до молекули каталізатора, що призводить до утворення двох областей – щільної навколо молекули гетерополікислоти, та менш щільної у віддаленій від неї області. Тоді, під дією прикладеної до зразка напруги, додатньо заряджений протон рухається до від'ємно зарядженого електроду послідовно через дві області, що і є причиною двох значень провідності σ_1 і σ_2 . Друга модель електроактивного епоксидного полімеру (рис. 5.12, б) приведена для випадку присутності у вихідній суміші 9 мас.ч. води. Очевидно, що велика кількість розчинника, внаслідок зниження температури та сповільнення швидкості тверднення, спричиняє утворення гомогенної структури сітки полімерного матеріалу, якій відповідає одне значення σ .

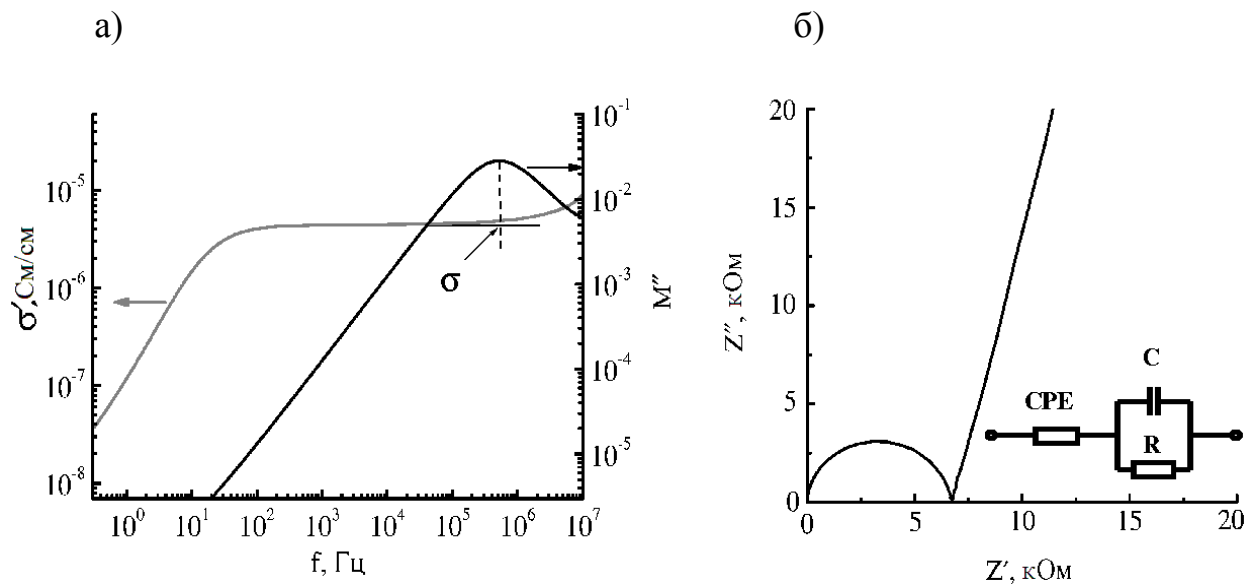


Рис. 5.11. Зв'язок діелектричних характеристик зі структурою протонпровідного епоксидного полімеру ДЕГ-1/ФВК/вода = 99/1/9 мас.ч.: а) об'єднана частотна залежність дійсної частини комплексної провідності та уявної частини електричного модуля, б) діаграма Кола-Кола та відповідна їй електрична схема.

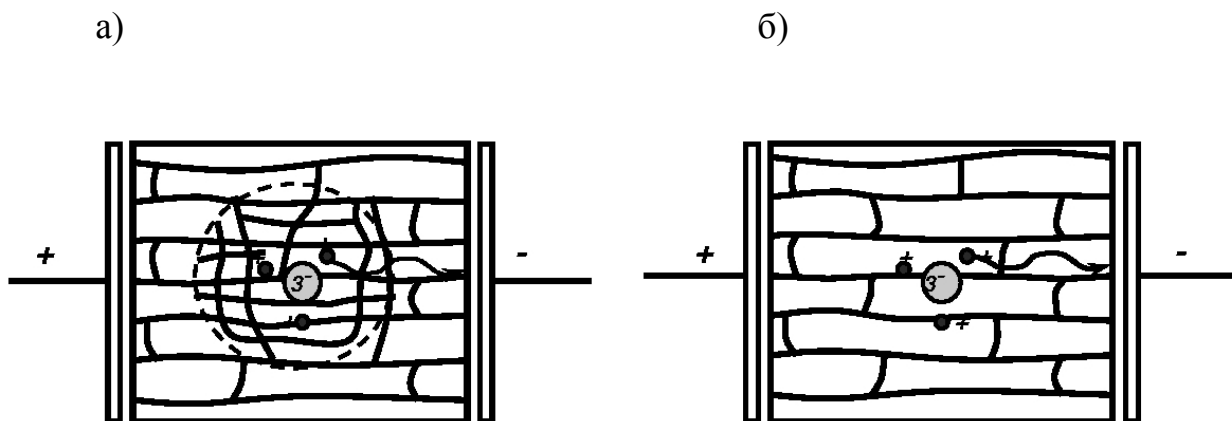


Рис. 5.12. Структурні моделі мультифазних епоксидних полімерів складу ДЕГ-1/ФВК/вода відповідно до вмісту води у вихідній суміші: а) 3 мас.ч., б) 9 мас.ч.

5.4.2 Моделі електропровідності полімерних систем, залежно від природи вихідного олігомера. Як було показано в розділі 5.2.3, провідність епоксидного полімеру та енергії псевдоактивації переносу протону значно відрізняються залежно від природи вихідного олігомеру. Низьке значення провідності (рис. 5.9) та висока енергія псевдоактивації V (табл. 4.1), у випадку ароматичної матриці полімерної системи, на противагу вищим значенням провідності (рис. 5.9) та низькій енергії псевдоактивації V (табл. 5.1), у випадку аліфатичної матриці, вимагає досліджувати відмінності в механізмах переносу заряду у вказаних системах.

Оскільки вільна вода (згідно ТГА даних) у досліджуваних полімерах відсутня, то провідне середовище для протонів кислоти має бути іншої природи. Вода, введена у вихідну суміш при формуванні полімеру, витрачається на реакцію полімеризації. При накладанні електричного поля достатньої напруженості протони кислоти набувають енергії необхідної для переміщення протону крізь сітку ароматичної полімерної системи, прямуючи таким чином до від'ємно зарядженого електрода (рис. 5.13, а). У випадку використання аліфатичних смол, очевидно, що протонпровідним середовищем є полімерна матриця, яка містить етерний кисень, чим власне і

був обумовлений вибір аліфатичних олігомерів для створення протонпровідних матеріалів (рис. 5.13, б).

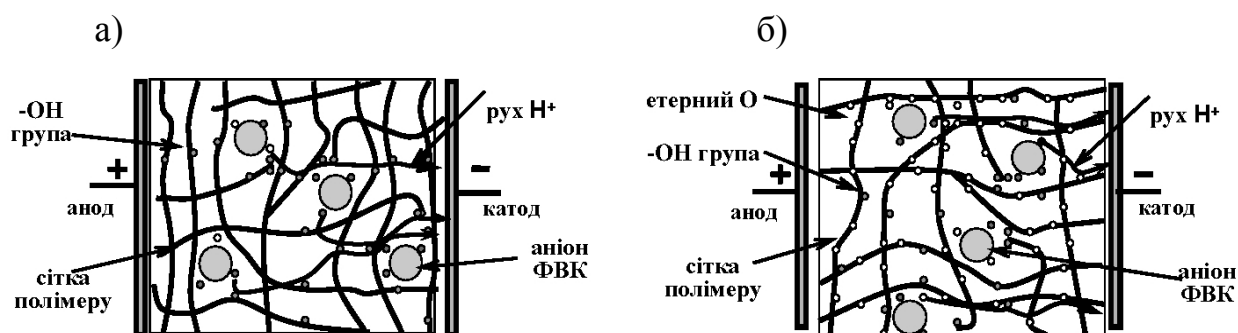


Рис. 5.13. Схема переносу заряду в епоксидній матриці, сформованій на основі а) ароматичного епоксидного олігомеру ЕД-20, б) аліфатичного епоксидного олігомеру ЛО або ДЕГ-1.

Також слід враховувати, що епоксидний полімер на основі ароматичного олігомеру при кімнатній температурі знаходиться у склоподібному стані, а на основі аліфатичних олігомерів – у високоеластичному, що полегшує перенесення заряду. Для випадку сумішей смол (див. підрозділ 5.3), зі збільшенням вмісту в суміші олігомерів аліфатичної складової від 0 до 100 %, змінюється температура склування (полімер переходить зі склоподібного до високоеластичного стану при температурі навколишнього середовища) і модель провідності поступово змінюється з приведеної на рис. 5.13, а до приведеної на рисунку 5.13, б.

5.5 Напрямки подальшого синтезу протонпровідних епоксидних полімерних систем

Рівень провідності, досягнутий на даному етапі, не є достатнім для використання епоксидних полімерів як протонпровідних мембран. Але проведені дослідження наряду з оглядом літературних даних показують

перспективність подальшого синтезу епоксидних протонпровідних полімерних матеріалів. В першу чергу, полімерна матриця повинна сприяти руху протона, тобто містити електронегативні атоми та групи в будові ланцюгів. Цього можна досягнути попереднім вибором та подальшою модифікацією епоксидного олігомеру або їх суміші, або ж введенням в систему протонпровідного середовища. Правильний вибір епоксидного олігомеру дозволить отримати полімерний матеріал з підвищеними фізико-механічними властивостями, що також дозволить використовувати отриманий протонпровідний матеріал за підвищених температур, зокрема для використання в твердополімерних паливних елементах, що працюють вище 100°C.

Слід також відмітити, що приведені результати відповідають низькому вмісту гетерополікислоти (1 мас.ч. при введенні як твердника водного розчину гетерополікислоти) або недостатньо тонкому розподілу твердника (тверднення сухою гетерополікислотою). Очевидно, для досягнення високого рівня провідності необхідно збільшити число молекул гетерополікислоти – донорів протонів в системі, та розподілити їх рівномірно в об'ємі полімерної матриці. Цього можна досягнути введенням в епоксидний олігомер розчину фосфорвольфрамовою ГПК, при виборі розчинника, який сповільнюватиме реакцію полімеризації та буде сумісним з епоксидним олігомером, або при введенні додаткового джерела протонів.

Необхідність сповільнення реакції полімеризації при введенні підвищених кількостей каталізатора ГПК зумовлена тим, що високі швидкості каталізу в поєднанні з екзотермічністю реакції піднімають температуру реакційного об'єму до значень, при яких можливий розклад утвореного полімеру. Розчинник, введений з фосфор вольфрамовою ГПК, також необхідно підібрати таким чином, щоб він виконував роль протонпровідного середовища.

При вдалому підборі реагентів та умов синтезу можливо отримати конкурентноздатний екологічний та економічно доступний епоксидний

протонпровідний матеріал з високими фізико-механічними характеристиками та протонною провідністю на рівні 10^{-2} - 10^{-3} См/см, що наближається до значення провідності власне гетерополікислоти.

5.6 Висновки до розділу

1. При зростанні вмісту аліфатичного олігомеру від 0 до 100% в суміші ЕС (тобто при переході від ароматичної смоли до аліфатичної), відбувається зростання провідності на 5 (ДЕГ-1) і 4 (ЛО) порядки (за температури 120°C).

2. У присутності малої кількості розчинника при твердненні полімеру (3 мас.ч.) процес структурування відбувається бурхливіше в безпосередній близькості до молекули каталізатора, що призводить до утворення двох областей – щільної навколо молекули гетерополікислоти, та менш щільної у віддаленій від неї області. Тоді, під дією прикладеної до зразка напруги, додатньо заряджений протон рухається до від'ємно зарядженого електроду послідовно через дві області, що і є причиною двох значень провідності σ_1 і σ_2 .

3. У випадку присутності у вихідній суміші 9 мас.ч. води велика кількість розчинника, внаслідок сповільнення температури та швидкості тверднення, спричиняє утворення гомогенної структури сітки полімерного матеріалу, якій відповідає одне значення σ .

ВИСНОВКИ

У роботі вперше виконане комплексне дослідження структурних характеристик і електрофізичних властивостей полімерних органо-неорганічних систем на основі епоксидних олігомерів і гетерополікислот в залежності від їх складу, структурної організації та умов формування.

Отримані в роботі результати дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Показано, що рівень електропровідності залежить від умов формування та структурної організації сітки органо-неорганічного полімеру ЕС/ГПК, наявності етерного кисню, молекулярної рухливості полімерного ланцюгу, при чому ГПК виконує двояку роль: працює як каталізатор гомополімеризації ЕС і є джерелом протонів. Знайдено, що величина електропровідності визначається будовою епоксидного олігомеру (для ароматичних систем досягнуто значення $4,1 \cdot 10^{-10}$ См/см, для аліфатичних – $6,2 \cdot 10^{-6}$ См/см при 120°C), значенням середньої молекулярної маси між вузлами зшивки M_c і гетерогенністю структури полімеру.

2. Встановлено, що вміст розчинника ГПК (води) у вихідній суміші є ключовим фактором впливу на структуру та електрофізичні властивості епокси-неорганічного полімерного матеріалу. Зокрема, знайдено інтервали концентрацій води, які визначають тип структурної організації органо-неорганічної системи: концентрація води від 1 до 7 мас.ч. приводить до утворення областей з різною молекулярною рухливістю, і, отже, до структурної гетерогенності, в той час як підвищення кількості води до 9 мас.ч. спричиняє утворення регулярної структури сітки полімерного матеріалу.

3. Методом електрометрії вперше виявлено тристадійний перебіг процесу тверднення епокси-неорганічної системи, який визначає

морфологічні особливості формування структури полімеру в залежності від складу вихідної суміші. Розраховано константи швидкості зміни електропровідності, які відображають формування структури в процесі тверднення полімеру і змінюються в межах від $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, що визначає тип структурної організації полімеру.

4. Розроблено морфологічну модель, яка пояснює формування гетерогенної структури полімерної матриці у випадку тверднення з вихідної суміші при концентрації води до 7 мас.ч. Запропонована модель описує особливості переносу заряду крізь гетерогенну структуру, що визначають рівень електропровідності системи.

5. Дослідження систем методом ДРС дозволило виявити наявність двох плато провідності на частотних залежностях дійсної частини комплексної провідності, які свідчать про гетерогенність структури органо-неорганічних епоксидних полімерів. Перехід до гомогенної структури відображається у виродженні цих двох плато в одне. Розроблено електричні та структурні моделі провідності полімерних матеріалів ЕС/ГПК у випадку гетерогенної та гомогенної структур полімерної матриці.

6. Виявлено, що залежності електропровідностей від оберненої температури підпорядковуються теорії ВТФ, що вказує на вплив вільного об'єму полімерної системи на процес переносу протону. Максимальне теоретичне значення електропровідності в рамках вказаної теорії становить $\sigma_0 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ для системи на основі аліфатичного епоксидного олігомеру ДЕГ-1.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes / S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149, No. 12. – P. A1556-A1564.
2. Селектор С. Л. Композитный отвердитель для эпоксидных адгезивов / С. Л. Селектор, М. Ю. Семячкин, В. В. Арсланов // *Журн. прикладной хим.* – 2003. – Т.76, № 8. – С. 1368-1374.
3. Honma I. Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane / I. Honma, S. Nomura, H. Nakajima // *J. Membr. Sci.* – 2001. – Vol. 185, No. 1. – P. 83-94.
4. Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell / Z. Cui, W. Xing, C. Liu [et al.] // *J. Power Sources.* – 2009. – Vol. 188, No. 1. – P. 24-29.
5. Honma I. High temperature proton conducting hybrid polymer electrolyte membranes / I. Honma, H. Nakajima, S. Nomura // *Solid State Ionics.* – 2002. – Vol. 154-155. – P. 707-712.
6. Inoue T. Performance of H₂/O₂ fuel cell using membrane electrolyte of phosphotungstic acid-modified 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilanes / T. Inoue, T. Uma, M. Nogami // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 323, No. 1. – P. 148-152.
7. Шевченко В. В. Полимерные органо-неорганические протонообменные мембраны для топливных элементов, полученные золь-гель методом / В. В. Шевченко, А. В. Стрюцкий, Н. С. Клименко // *Теор. и эксперимент. химия.* – 2011. – Т. 47, №2. – С. 67-91.
8. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview / A. K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2009. – Vol. 32, No. 3. – P. 285-294.
9. Электропроводящие полимеры // *Химическая промышленность сегодня.* – 2007. – №5: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.e-plastic.ru/main/potreb/electronic/el08>.

10. Электропроводящие полимеры с «внутренней» (собственной) электропроводимостью. Интеллектуальные полимерные материалы (ИПМ), С. 65-70: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ftp-publishing.ru/upload/file/books/file1%2015.pdf>.

11. Синтез и свойства органо-неорганических протонпроводящих полимерных мембран на основе аминосодержащих олигоэфирных прекурсоров / В. В. Шевченко, Н. С. Клименко, А. В. Стрюцкий [и др.] // УХЖ. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 66-70.

12. Ye G. Proton dynamics of Nafion and Nafion/SiO₂ composites by solid state NMR and pulse field gradient NMR / G. Ye, C. A. Hayden, G. R. Goward // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – P. 1529-1537.

13. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr [et al.] // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4637-4678.

14. Клепко В. В. Релаксаційні властивості полімерних електролітів на основі триблокової полімерної ланцюгової структури ПЕО-ППО-ПЕО / В. В. Клепко, О. М. Жигір // *Полімер. журн.* – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 246-250.

15. Gray F. M. *Polymer Electrolytes* / F. M. Gray – London: Published Royal Society of Chemistry. – 1997. – 176 p.

16. Ghosh B. D. Conductivity dependence of PEG content in an anhydrous proton conducting sol-gel electrolyte / B. D. Ghosh, K. F. Lott, J. E. Ritchie // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 661-669.

17. Lakshminarayana G. Synthesis and characterization of proton conducting inorganic-organic hybrid nanocomposite membranes based on mixed PWA-PMA-TEOS-GPTMS-H₃PO₄-APTES for H₂/O₂ fuel cells / G. Lakshminarayana, M. Nogami // *J. Phys. Chem.: C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 14540-14550.

18. Lott K. F. Understanding the mechanism of ionic conductivity in an anhydrous proton-conducting electrolyte through measurements of single-ion

diffusion coefficients / K. F. Lott, B. D. Ghosh, J. E. Ritchie // J. Electrochem. Society. – 2006. – Vol. 153, No. 11. – P. A2044-A2048.

19. Scrosati B. Applications of electroactive polymers / B. Scrosati – London-Madras: Chapman and Hall. – 1993. – ... p.

20. Высокотемпературные протонпроводящие мембраны на основе комплексов полимер-кислота / А. Ю. Лейкин, Е. Г. Булычева, А. Л. Русанов [и др.] // Высокомол. соед.: Серия Б. – 2006. – Т.48, №6. – С. 1031-1040.

21. Иванчев С. С. Фторированные протонопроводящие мембраны типа Нафион – прошлое и настоящее (обзор) / С. С. Иванчев // Журн. прикл. хим. – 2008. – Т.81, № 4. – С. 529-545.

22. Протонпроводящие органо-неорганические полимерные мембраны на основе функционализированных алкоксисилильных прекурсоров, полученных золь-гель / А. В. Стрюцкий, Э. А. Лысенков, М. А. Гуменная [и др.] // Полімер. журн. – 2010. – Т.32, № 5. – С. 383-387.

23. Органо-неорганические мембраны со свойствами безводных протонпроводящих электролитов, полученные золь-гель методом / В. В. Шевченко, А. В. Стрюцкий, М. А. Гуменная [и др.] // ДАНУ. – 2010. – № 8. – С. 157-162.

24. Asensio J. A. Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells / J. A. Asensio, S. Borros, P. Gomez-Romero // Electrochem. Commun. – 2003. – Vol. 5, № 11. – P. 967-972.

25. Petrie E. M. Epoxy Adhesive Formulations / E. M. Petrie – New York: McGRAW-HILL. – 2006. – 536 p.

26. Носков А. М. О механизме образования эпоксидных полимеров / А. М. Носков, Н. И. Новиков // Композиц. полимер. матер. – 1983. – Вып.17. – С. 56-60.

27. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин – Казань: Изд-во ПИК “Дом печати”. – 2004. – 446 с.

28. Пат. 22892 Україна, МПК⁷ А С 08 G 59/00 С 08 L 63/00. Отверджувач для епоксидних смол / Кобичев О. С., Покладій В. Г., Пашенко Є. О.; заявник і патентовласник Кобичев О.С. та Покладій В.Г. – № 96103995; заявл. 22.10.96; опубл. 05.05.98, Бюл. № 0.

29. Пат. 51962 Україна, МПК⁷ А 6 С 08 G 59/18. Спосіб отвердіння епоксидної композиції / Пехтерева Т. М., Суйков С. Ю., Зімцев С. П., Капкан Л. М., Червинський О. Ю., Кулік І. О., Кулик Т. О., Кочерпн Ю. С., Смирнов Ю. І.; заявник і патентовласник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. – № 2001117980; заявл. 22.11.01; опубл. 16.12.02, Бюл. № 12.

30. Пат. 24397 Україна, МПК⁷ А С 08 G 59/00. Діаміно-S-триазиновий карбоксилвмісний бутадієннітрильний каучук як отверджувач епоксидних смол / Савьолова В. А., Шатська В. О., Вахітова Л. М.; заявник і патентовласник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. – № 94052891; заявл. 03.05.94; опубл. 17.07.98, Бюл. № 0.

31. Пат. 20041 Україна, МПК⁷ А С 08 G 59/00. Біс-N,N-диметил-N-(2-гідрокси-3-бутоксипропіл) аміноадипоїлімід як латентний каталізатор отвердіння епоксидних композицій / Пехтерева Т. М., Червинський О. Ю., Капкан Л. М. Зімцев С. П., Кулик Т. О., Кочергін Ю. С.; заявник і патентовласник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. – № 94042940; заявл. 05.04.94; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.

32. Пат. 24391 Україна, МПК⁷ А В 01 J 31/02 С 08 L 63/00. Латентний каталізатор отвердіння епоксидних композицій / Пехтерева Т. М., Червинський О. Ю., Капкан Л. М., Зімцев С. П., Кулик Т. О., Кочергін Ю.С.; заявник і патентовласник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. – № 94033293; заявл. 15.03.94; опубл. 17.07.98, Бюл. № 0.

33. Moffat J.B. Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates / J.B. Moffat – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2001. – 308 p.
34. Помогайло А. Д. Наночастиці металлов в полімерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд – М.: Химия. – 2000. – 672 с.
35. Барна А.В. Гетерофазна взаємодія сполук на основі тетраамінних комплексів нікелю(II), міді(II) та поліоксометалатів з водою, спиртами і аміаком / А.В.Барна – Київ: Дис. канд. хім. наук. – 2009. – 187 с.
36. Kozhevnikov I. Catalysis by polyoxometalates. Vol. 2 / I. Kozhevnikov – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. – 2004. – 305 p.
37. Pope M. T. Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications / M. T. Pope, A. Muller – New York: Kluwer Academic Publishers. – 2001. – 427 p.
38. Качан І. А. Визначення органічних відновників іммобілізованою на силікагелі фосфорномолібденовою гетерополікислотою / І. А. Качан, Л. С. Іванько, О. А. Запорожець // Магістеріум. Хім. науки. – 2006. – Вип. 24. – С. 51-53.
39. Ван Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения / Дж. Р. Ван Везер – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1962. – 687 с.
40. Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells / Z. Cui, C. Liu, T. Lu [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 167, No. 1. – P. 94-99.
41. Development of polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as pervaporation membranes for dehydration of isopropanol / P. S. Rachipudi, A. A. Kittur, S. K. Choudhari [et al.] // Eur. Polym. J. – 2009. – Vol. 45, No. 11. – P. 3116-3126.
42. A computational and experimental study of anhydrous phosphotungstic acid and its interaction with water molecules / M. J. Janik, K. A. Campbell, B. B. Bardin [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 2003. – Vol. 256, No. 1-2. – P. 51-68.

43. Федотов М. А. Структурные аспекты ЯМР в химии полиоксометаллатов V, Mo, W / М. А. Федотов, Р. И. Максимовская // Журн. структурной химии. – 2006. – Т. 47, No. 5. – С. 961-984.
44. Computational fluid dynamics study of phosphotungstic acid electrolyte-based fuel cell (PWAFC) / I. Lavric, P. Staiti, P. Novak [et al.] // J. Power Sources. – 2001. – Vol. 96, No. 2. – P. 303-320.
45. N-tert-butoxycarbonylation of amines using $H_3PW_{12}O_{40}$ as an efficient heterogeneous and recyclable catalyst / A. Heydari, R. K. Shiroodi, H. Hamadi [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2007. – Vol. 48, No. 33. – P. 5865-5868.
46. Shanmugam S. Esterification by solid acid catalysts – a comparison / S. Shanmugam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2004. – Vol. 223, No. 1-2. – P. 143-147.
47. Solvent-free hydroalkylation of olefins with 1,3-diketones catalyzed by phosphotungstic acid / G.-W. Wang, Y.-B. Shen, X.-L. Wu [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2008. – Vol. 49, No. 34. – P. 5090-5093.
48. Anchored homogeneous catalysts: the role of the heteropoly acid anchoring agent / R. L. Augustine, S. K. Tanielyan, N. Mahata [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 2003. – Vol. 256, No. 1-2. – P. 69-76.
49. Das D. P. Liquid phase bromination of phenol: II. Over heteropoly acid (HPA)-impregnated zirconium phosphate (ZrP) / D. P. Das, K. M. Parida // Appl. Catal. A: Gen. – 2006. – Vol. 305, No. 1. – P. 32-38.
50. Das D. P. Liquid phase bromination of phenol: III. Over heteropoly acid (HPA)-impregnated titanium phosphate (TiP) / D. P. Das, K. M. Parida // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – Vol. 253, No. 1-2. – P. 70-78.
51. Selective epoxidation of dimethyl maleate to cis-epoxydimethyl succinate over solid acid catalysts / M. Bhagiyalakshmi, J. H. Mabel, S. Vishnupriya [et al.] // Catal. Today. – 2009. – Vol. 141, No. 1-2. – P. 234-241.
52. Regioselective side-chain as well as nuclear monobromination of aromatic substrates with N-bromosuccinimide using phosphotungstic acid

supported on zirconia as a heterogeneous catalyst / R. Rajagopal, S. A. Siddiqui, T. Daniel [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – Vol. 210, No. 1-2. – P. 165-169.

53. Rajasekar K. Selective gas phase tert-butylation of 4-hydroxyanisole over mesoporous PWA/Al-MCM-41 molecular sieves / K. Rajasekar, K. B. Ameen, A. Pandurangan // *Catal. Commun.* – 2008. – Vol. 10, No. 2. – P. 150-155.

54. Rajkumar T. Porous hydrous zirconia supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for liquid-phase esterification of 2-ethyl-1-hexanol / T. Rajkumar, G. R. Rao // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 295, No. 1-2. – P. 1-9.

55. 12-Phosphotungstic acid and its Cs salt supported on various porous carriers as catalysts for the synthesis of fructose / C. Yuan, F. Zhang, J. Wang [et al.] // *Catal. Commun.* – 2005. – Vol. 6, No. 11. – P. 721-724.

56. Zirconia-supported phosphotungstic acid as catalyst for alkylation of phenol with benzyl alcohol / B. M. Devassy, G. V. Shanbhag, F. Lefebvre [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – Vol. 230, No. 1-2. – P. 113-119.

57. Devassy B. M. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of zirconia-supported heteropoly acids / B. M. Devassy, S. B. Halligudi // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 253, No. 1-2. – P. 8-15.

58. Janik M. J. A density functional theory study of the alkylation of isobutane with butene over phosphotungstic acid / M. J. Janik, R. J. Davis, M. Neurock // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 244, No. 1. – P. 65-77.

59. Janik M. J. A quantum chemical study of tertiary carbenium ions in acid catalyzed hydrocarbon conversions over phosphotungstic acid / M. J. Janik, R. J. Davis, M. Neurock // *Catal. Today.* – 2006. – Vol. 116, No. 2. – P. 90-98.

60. Beckmann rearrangement over phosphotungstic acid/SiMCM-41 cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam / R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2003. – Vol. 248, No. 1-2. – P. 291-301.

61. Mallik S. Studies on heteropoly acid supported zirconia: III: Oxidative bromination of phenol using phosphotungstic acid supported on zirconia / S. Mallik, K. M. Parida, S. S. Dash // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – Vol. 261, No. 2. – P. 172-179.

62. Hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over highly efficient molybdovanadophosphoric heteropoly acid catalysts / F. Zhang, M. Guo, H. Ge [et al.] // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2007. – Vol. 15, No. 6. – P. 895-898.

63. Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol-gel derived silica-phosphotungstic acid composites / A. Kukovecz, Zs. Balogi, Z. Konya [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. – Vol. 228, No. 1-2. – P. 83-94.

64. SBA-15 supported HPW: effective catalytic performance in the alkylation of phenol / G. S. Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 260, No. 1-2. – P. 49-55.

65. Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ / L. Yang, Y. Qi, X. Yuan [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – Vol. 229, No. 1-2. – P. 199-205.

66. Synthesis, characterisation and catalytic evaluation of mesoporous AlPO supported phosphotungstic acid in the ethylation of ethylbenzene / K. U. Nandhini, B. Arabindoo, M. Palanichamy [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 81, No. 1-3. – P. 59-71.

67. Al-MCM-41 supported phosphotungstic acid: application to symmetrical and unsymmetrical ring opening of succinic anhydride / K. U. Nandhini, B. Arabindoo, M. Palanichamy [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – Vol. 243, No. 2. – P. 183-193.

68. Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: one-pot synthesis of bi-functional polyoxometalate-MIL-101 catalysts / J. Juan-Alcaniz, E. V. Ramos-Fernandez, U. Lafont [et al.] // *J. Catal.* – 2010. – Vol. 269, No. 1. – P. 229-241.

69. Fabrication of Nafion- and heteropoly acid-containing thin catalytic films without failure / L. Wieclaw-Solny, A. B. Jarzebski, J. Mrowiec-Bialon [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – Vol. 285, No. 1-2. – P. 79-85.

70. Parida K. M. Phosphotungstic acid promoted zirconia-alumina mixed oxides: A stable and reusable catalysts for epoxidation of trans-stilbene / K. M. Parida, S. Mallick // *Catal. Commun.* – 2009. – Vol. 11, No. 1. – P. 51-57.

71. Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of α -pinene and longifolene / K. A. S. Rocha, P. A. Robles-Dutenhefner, I. V. Kozhevnikov [et al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – Vol. 352, No. 1-2. – P. 188-192.

72. Phosphotungstic acid as an efficient solid catalyst for intramolecular rearrangement of benzyl phenyl ether to 2-benzyl phenol / M. H. Bhure, C. V. Rode, R. C. Chikate [et al.] // *Catal. Commun.* – 2007. – Vol. 8, No. 2. – P. 139-144.

73. Phosphotungstic acid on silica with modified acid sites as a solid catalyst for selective cleavage of tert-butyldimethylsilyl ethers / M. H. Bhure, I. Kumar, A. D. Natu [et al.] // *Catal. Commun.* – 2008. – Vol. 9, No. 9. – P. 1863-1868.

74. Mukhopadhyay K. Heterogenized $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent: a novel hydroformylation catalyst / K. Mukhopadhyay, R. V. Chaudhari // *J. Catal.* – 2003. – Vol. 213, No. 1. – P. 73-77.

75. Highly effective synthesis of methyl glycolate with heteropolyacids as catalysts / Y. Sun, H. Wang, J. Shen [et al.] // *Catal. Commun.* – 2009. – Vol. 10, No. 5. – P. 678-681.

76. Jain N. Metalloporphyrin and heteropoly acid catalyzed oxidation of C=NOH bonds in an ionic liquid: biomimetic models of nitric oxide synthase / N. Jain, A. Kumar, S. M. S. Chauhan // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46, № 15. – P. 2599-2602.

77. Mishra B. G. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyzed expeditious synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones under solvent-free conditions / B. G. Mishra, D. Kumar, V. S. Rao // *Catal. Commun.* – 2006. – Vol. 7, No. 7. – P. 457-459.

78. Dillert R. Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide / R. Dillert, D. Bahnemann, H. Hidaka // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 67, No. 4. – P. 785-792.

79. Preparation, characterization, and photocatalytic performance of $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ composite catalyst / T. Cai, M. Yue, X. Wang [et al.] // *Chin. J. Catal.* – 2007. – Vol. 28, No. 1. – P. 10-16.

80. Kinetic study on photocatalytic degradation of reactive orange 5 solution with phosphotungstic acid / Z. Junbo, M. Di, Z. Hong [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 283, No. 1-2. – P. 93-98.

81. Study on the heterogeneous degradation of chitosan with hydrogen peroxide under the catalysis of phosphotungstic acid / Q. Z. Huang, S. M. Wang, J. F. Huang [et al.] // *Carbohydrate Polymers.* – 2007. – Vol. 68, No. 4. – P. 761-765.

82. Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes / I. Honma, H. Nakajima, O. Nishikawa [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2003. – Vol. 162-163. – P. 237-245.

83. Kim J.-D. Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid / J.-D. Kim, I. Honma // *Electrochim. Acta.* – 2003 – Vol. 48, No. 24. – P. 3633-3638.

84. Kim J.-D. Proton conducting polydimethylsiloxane/metal oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid (II) / J.-D. Kim, I. Honma // *Electrochim. Acta.* – 2004 – Vol. 49, No. 20. – P. 3429-3433.

85. Chen Y. Preparation of poly(vinylidene fluoride)/phosphotungstic acid composite nanofiber membranes by electrospinning for proton conductivity / Y. Chen, J. Guo, H. Kim // *React. Funct. Polym.* – 2010. – Vol. 70, No. 1. – P. 69-74.

86. Cui X. Organic–inorganic hybrid proton exchange membranes based on silicon-containing polyacrylate nanoparticles with phosphotungstic acid / X. Cui, S. Zhong, H. Wang // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 173, No. 1. – P. 28-35.

87. Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole on polyester textiles in presence of phosphotungstic acid / J. Molina, A. I. Rio, J. Bonastre [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 2008. – Vol. 44, No. 7. – P. 2087-2098.

88. Proton-conducting sol–gel hybrids containing heteropoly acids / U. L. Stangar, N. Grosej, B. Orel [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 145 – P. 109-118.
89. Uma T. Properties of PWA/ZrO₂-doped phosphosilicate glass composite membranes for low-temperature H₂/O₂ fuel cell applications / T. Uma, M. Nogami // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 323, No. 1. – P. 11-16.
90. Characterizations and stability of polyimide-phosphotungstic acid composite electrolyte membranes for fuel cell / W. Jang, S. Choi, S. Lee [et al.] // *Polym. Degrad. Stab.* – 2007. – Vol. 92, No. 7. – P. 1289-1296.
91. Sulfonated poly(arylene ether nitrile ketone) and its composite with phosphotungstic acid as materials for proton exchange membranes / H. Zhang, J. Pang, D. Wang [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 264, No. 1-2. – P. 56-64.
92. Zhang H. Composite membranes of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) doped with 12-phosphotungstic acid (H₃PW₁₂O₄₀) for proton exchange membranes / H. Zhang, B. Zhu, Y. Xu // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177, No. 13-14. – P. 1123-1128.
93. Li L. Proton conducting composite membranes from sulfonated polyethersulfone Cardo and phosphotungstic acid for fuel cell application / L. Li, Y. Wang // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol. 162, No. 1. – P. 541-546.
94. Silicon-containing sulfonated polystyrene/acrylate–phosphotungstic acid hybrid membranes with high methanol barrier and good proton conductivity / S. Zhong, X. Cui, S. Dou [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2010. – Vol. 181, No. 33-34. – P. 1499-1504.
95. Composite electrolytes composed of Cs-substituted phosphotungstic acid and sulfonated poly(ether–ether ketone) for fuel cell systems / S.-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura [et al.] // *Materials Sci. and Engineering: B*. – 2010. – Vol. 173, No. 1-3. – P. 260-266.
96. Analysis of proton-conducting organic–inorganic hybrid materials based on sulphonated poly(ether ether ketone) and phosphotungstic acid via

ASAXS and WAXS / L. A. S. A. Prado, M. L. Ponce, G. Goerigk [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – Vol. 355, No. 1 – P. 6-11.

97. SAXS/WAXS characterization of proton-conducting polymer membranes containing phosphomolybdic acid / L. A. S. A. Prado, M. L. Ponce, S. S. Funari [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – Vol. 351, No. 27-29. – P. 2194-2199.

98. Li L. Novel proton conducting composite membranes for direct methanol fuel cell / L. Li, L. Xu, Y. Wang // *Mater. Lett.* – 2003. – Vol. 57, No. 8. – P. 1406-1410.

99. Lin C. W. Proton-conducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped poly(vinyl alcohol) for DMFC applications / C. W. Lin, R. Thangamuthu, C. J. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 253, No. 1-2. – P. 23-31.

100. Ramani V. Effect of particle size reduction on the conductivity of Nafion/phosphotungstic acid composite membranes / V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 266, No. 1-2. – P. 110-114.

101. Shao Z.-G. Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / Z.-G. Shao, P. Joghee, I-M. Hsing // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 229, No. 1-2. – P. 43-51.

102. Hybrid Nafion–silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells / P. Staiti, A. S. Arico, V. Baglio [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2001. – Vol. 145, No. 1-4. – P. 101-107.

103. Staiti P. Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes / P. Staiti, M. Minutoli // *J. Power Sources.* – 2001. – Vol. 94, No. 1. – P. 9-13.

104. Mechanochemically synthesized cesium-ion-substituted phosphotungstic acid using several types of cesium-containing salts / Y. Daiko, H. Takagi, K. Katagiri [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179, No. 21-26. – P. 1174-1177.

105. Phase transition and proton conductivity of CsHSO₄-WPA composites prepared by mechanical milling / Y. Daiko, V. H. Nguyen, T. Yazawa [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2010. – Vol. 181, No. 3-4. – P. 183-186.

106. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors / R. He, Q. Li, G. Xiao [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 226, No. 1-2. – P. 169-184.

107. Fast proton conductor under anhydrous condition synthesized from 12-phosphotungstic acid and ionic liquid / J.-D. Kim, S. Hayashi, T. Mori [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 53, No. 2. – P. 963-967.

108. New organic-inorganic crystalline electrolytes synthesized from 12-phosphotungstic acid and the ionic liquid [BMIM][TFSI] / J.-D. Kim, S. Hayashi, M. Onoda [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53, No. 26. – P. 7638-7643.

109. Organic-inorganic composites based on room temperature ionic liquid and 12-phosphotungstic acid salt with high assistant catalysis and proton conductivity / Z. Li, Q. Zhang, H. Liu [et al.] // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol. 158, No. 1. – P. 103-109.

110. Synthesis and ionic conductivity of polymeric ion gel containing room temperature ionic liquid and phosphotungstic acid / Z. Li, Y. Liu, H. Liu [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177, No. 15-16. – P. 1281-1286.

111. Kim J.-D. Highly proton conducting hybrid materials synthesized from 12-phosphotungstic and hexadecyltrimethylammonium salt / J.-D. Kim, I. Honma // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176, No. 5-6. – P. 547-552.

112. Wang Y. G. All solid-state supercapacitor with phosphotungstic acid as the proton-conducting electrolyte / Y. G. Wang, X. G. Zhang // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 166, No. 1-2. – P. 61-67.

113. Sulfonated poly(ether ether ketone)-silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity / I. Colicchio, F. Wen, H. Keul [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2009. – Vol. 326, No. 1. – P. 45-57.

114. Chen Y. Silyl functionalized poly(vinylidene fluoride)/phosphotungstic acid/aminopropyltrimethoxysilane ternary composite

membrane for proton conductivity / Y. Chen, H. Kim // J. Power Sources. – 2009. – Vol. 190, No. 2. – P. 311-317.

115. Беламі Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.- М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963.-590с.

116. Treloar L. R. The physics of rubber elasticity. Third Edition / L. R. Treloar. – Oxford: Clarendon Press. – 2005.

117. Закордонский В. П. Термомеханические свойства наполненных полимеров / В. П. Закордонский // Журн. прикл. хим. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1532-1537.

118. Загальна фізика: Лабораторний практикум / [Барановський В.М., Бережний П.В., Горбачук І.Т. та ін.]; за заг. ред. І.Т. Горбачука. – К.: Вища школа, 1992. – 509 с.

119. Математична обробка геодезичних вимірів: конспект лекцій / Укл Л.М. Крупела. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2010. – 120 с.: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://arr.chnu.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/259/1/%D0%9C%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%9E%D0%B1%D1%80%D0%93%D0%B5%D0%BE%D0%B4%D0%9A%D1%80%D1%83%D0%BF%D0%B5%D0%BB%D0%B0.pdf>.

120. Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. –Киев: Наук. думка, 2008. –248 с.

121. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры: Пер. с англ. –М.: Мир, 1980. –478 с.

122. Helfand E., Tagami Y. Theory of the interface between immiscible polymers //J. Polym. Sci.:Polym. Lett. Ed. –1971. –Vol.9, N10. –P.741-746.

123. Nagawa H., Kurita K., Wada E. Investigation on linear segmented polyurethane segmented polyurethane elastomers. 1. Temperature dependence of microphase segregated structure //Macromol.Chem.–1984. –Vol.185, N10. – P.2233-2240.

124. Li Y., Gao T., Liu J., Linliu K., Desper R., Chu B. Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing // *Macromolecules*. – 1992. – Vol.25, N26. – P.7365-7372.

125. Носков А.М., Новиков Н.И. О механизме образования эпоксидных полимеров // *Композиционные полимерные материалы*. – 1983. – Вып. 17. – С. 56-60.

126. Кожевников И. В. Успехи в области катализа гетерополикислотами / И. В. Кожевников // *Успехи хим.* – 1987. – Т.56, № 9. – С. 1417-1443.

127. Angell C. A. Segmental motion of the host polymer / C. A. Angell, C. T. Imrie // *Polymer Int.* – 1998. – Vol. 47. – P. 9-12.

128. Nascimento M.L.F., Aparicio C. Viscosity of strong and fragile glass-forming liquids investigated by means of principal component analysis / *J. Physics and Chem. Solids*. – 2007. – Vol. 68. – P. 104-110.