

УДК 54-126:544.133

О.І. Грищук, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко

МОРФОЛОГІЯ І УДАРНА В'ЯЗКІСТЬ ЕПОКСИАКРИЛАТ-УРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИМИ ПОЛІТЕРАМИ І ПОЛІЕСТЕРАМИ

Досліджено вплив гіперрозгалужених поліетерів і поліестерів з кінцевими гідроксильними, епоксидними і алільними групами на особливості морфології і величину ударної в'язкості отверджених епоксиакрилат-уретанових композицій. Морфологія і механічні характеристики отверджених композицій визначаються типом хімічного зв'язування гіперрозгалуженого полімеру в композиті. Підвищення ударної в'язкості найбільш ефективно при входженні модифікатора в гетероланцюгову або одночасно карбо- і гетероланцюгову складові отвердженої композиції.

Одним з шляхів підвищення ряду експлуатаційних показників епоксиакрилат-уретанових (ЕАУ) систем, насамперед ударної в'язкості, є їхня модифікація різними функціоналізованими сполуками. На особливу увагу заслуговують реакційноздатні гіперрозгалужені полімери (ГРП) [1, 2]. Раніше нами вивчено особливості протікання хімічних процесів при отвердженні ЕАУ-композицій у присутності гіперрозгалужених поліетерів і поліестерів з гідроксильними, епоксидними і алільними групами в своєму складі [3], а також особливості структуроутворення в отверджених композиціях [4]. Очевидно, що молекулярна архітектура названих гіперрозгалужених реакційноздатних модифікаторів, вносячи певні особливості в процес утворення надмолекулярної структури при отвердженні композиції, значною мірою повинна впливати і на її властивості. Виходячи з цього, метою даної роботи було вивчення впливу будови реакційноздатних ГРП етерної і естерної природи на морфологію і значення величин ударної в'язкості отверджених ЕАУ-композицій.

Використані вихідні компоненти і методика одержання ЕАУ гібридних сіток наведені в роботі [4]. Як модифікатори були використані гіперрозгалужені поліестери з кінцевими алільними групами (АГРП), гіперрозгалужені поліестери з кінцевими епоксидними групами (ЕГРП), гіперрозгалужені поліетери з кінцевими алільними і вторинними гідроксильними групами (25V10, 84V15, 75V17 і 83V18), характеристики яких наведені в роботі [4].

Критична в'язкість руйнування (K_c) і критич-

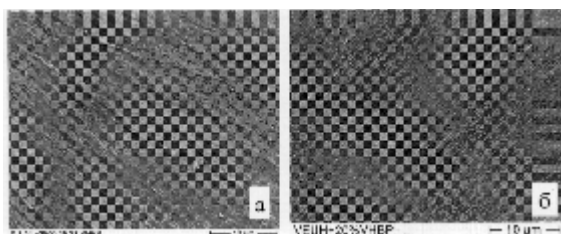
на енергія руйнування (G_c) були визначені у відповідності з методикою [5]. Випробовування проводили на універсальній машині Zwick 1445 при кімнатній температурі зі швидкістю пересування основи 1 мм/хв, при цьому розміри зразків для випробувань склали 35 мм×35 мм×4 мм.

Для детального вивчення впливу морфології отвердженого композиту на його механічні властивості поверхні зруйнованих зразків після випробувань були досліджені з допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM; JSM-5400 Jeol). Поверхню руйнування для SEM-досліджень покривали сплавом Au/Pd.

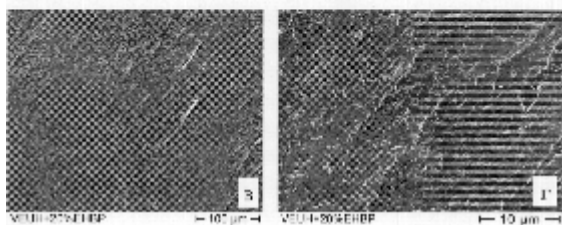
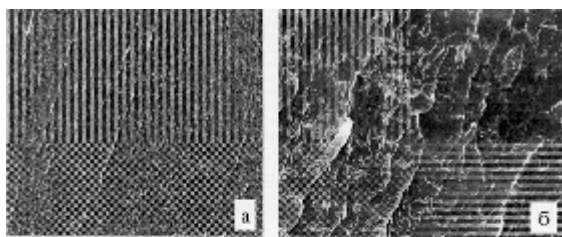
Завдяки наявності різнотипних функціональних груп у складі даних ГРП реалізуються три напрямки модифікації ЕАУ-композицій [3]. Це зміна будови карболанцюгової складової ЕАУ-сітки за рахунок алільних груп АГРП, зміна будови гетероланцюгової складової за рахунок епоксидних і гідроксильних груп ЕГРП та одночасне вбудовування ГРП етерного типу за рахунок алільних і гідроксильних груп (25V10, 84V15, 75V17 та 83V18).

Різний вплив ГРП на процес формування ЕАУ-систем та на їхню кінцеву структуру приводить також до відмінностей у характері руйнування цих зразків. На рис. 1—3 представлені поверхні руйнування ЕАУ-композицій, модифікованих ГРП.

Поверхні руйнування ЕАУ (рис. 1А), модифікованих 10 та 20 % АГРП, схожі на таку для немодифікованої ЕАУ-композиції. Вони являють собою гладкі однонаправлені поверхні з високою швидкістю просування тріщини. АГРП вбудову-



А



Б

Рис. 1. Поверхні руйнування ЕАУ, модифікованих різною кількістю АГРП (А): *a* — 10; *б* — 20 % та ЕГРП (Б): *a, б* — 10; *в, г* — 20 %.

ється в ЕАУ-матрицю і в такий спосіб робить свій внесок у її деформацію зрушення.

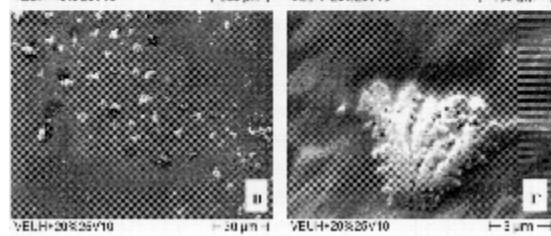
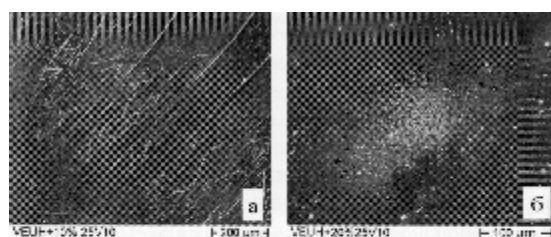
У випадку використання ЕГРП, який бере участь у формуванні гетероланцюгової складової ЕАУ-сітки і функціональні групи якого знаходяться не на кінцях макромолекул, як у випадку АГРП, а в середині ланцюга кінцевого фрагменту, картина руйнування носить зовсім інший характер (рис. 1Б).

Можна відзначити, що ЕГРП працює як розсіяний модифікатор і змушує тріщину переломлюватися та розгалужуватися протягом усього її поширення. Утворення більш рельєфної структури при руйнуванні вказує на те, що композиція повинна мати більші значення G_c , ніж у попередньому випадку. Збільшення вмісту модифікаторів до 20 % не змінює характер руйнування зразків, модифікованих як АГРП, так і ЕГРП.

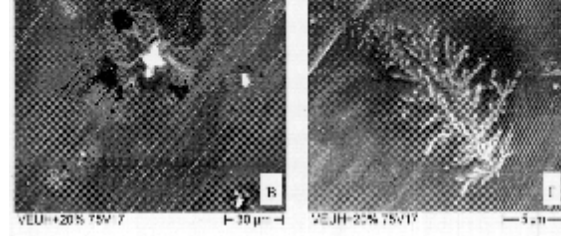
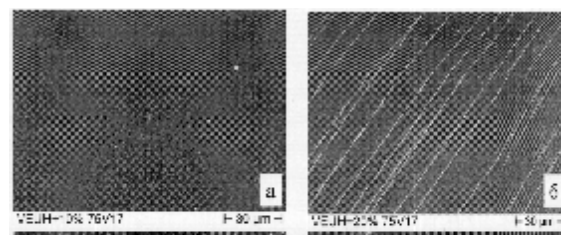
При використанні ж ГРП етерного типу, тобто з двома типами функціональних груп, збільшення кількості модифікатора в деяких випадках кардинально міняє картину руйнування (рис. 2). Порівнюючи поверхні руйнування ЕАУ, моди-

фікованого різною кількістю 25V10, можна відзначити наявність розбіжностей у механізмах деформації матриці. В першому випадку (10 % мас.) руйнування проходить з утворенням волокнистих структур (рис. 2А, *a*), тоді як в другому (рис. 2А, *в*) на поверхні руйнування наявні частинки різних розмірів, а волокноподібні фрагменти відсутні (рис. 2А, *б, г*).

Структура однієї з частинок представлена на рис. 2А, *г*. Судячи з форми частинки, можна сказати, що утворення її відбувається за рахунок модифікатора, а саме, за рахунок реакції гомополімеризації алільних груп чи реакції уретанотворення вторинних гідроксильних груп модифікатора з ізоціанатними групами поліізоціанату, що використовується як отверджувач системи.



А



Б

Рис. 2. Поверхні руйнування ЕАУ, модифікованих різною кількістю 25V10 (А) та 75V17 (Б): *a* — 10; *б, в, г* — 20 %.

На користь останнього свідчить повне зникнення смуги поглинання NCO-груп в отверджених модифікованих композиціях за даними ІЧ-спектроскопії. Поблизу частинок гомополімера спостерігається більш світле забарвлення полімерної матриці, що вказує на утворення іншої структури матриці в цих областях. Завдяки аліфатичній будові ці часточки можуть виступати релаксаторами для зняття внутрішніх напруг у полімерній матриці, що може позначитися на величині ударної в'язкості композицій.

Утворення деякої кількості полімерних частинок спостерігається й у випадку використання 20 % 75V17 (рис. 2Б, в,з), проте форма цих частинок інша, ніж при застосуванні 25V10 (рис. 2А, з). При використанні 10 % 75V17 поверхня руйнування є гладкою та однонаправленою з швидким просуванням тріщини (рис. 2Б, а). При збільшенні вмісту модифікатора до 20 % просування тріщини проходить повільніше. Про це свідчить наявність глибоких ліній, що утворюються на поверхні в напрямку руйнування (рис. 2Б, б).

Спільним для композицій, модифікованих 84V15 та 83V18, є відсутність полімерних частинок на поверхні руйнування як при вмісті 10 %, так і при 20 % модифікатора. Руйнування ЕАУ при вмісті 10 % 84V15 (рис. 3А, а) проходить, як і у випадку 25V10, з утворенням волокнистих структур на поверхні. Для 83V18 (рис. 3Б, а) при вмісті модифікатора 10 % руйнування проходить, як у випадку використання 75V17 (рис. 2Б, а).

Підвищення вмісту 84V15 та 83V18 до 20 % дещо міняє картину руйнування. В обох випадках наявні глибокі лінії, що утворюються на поверхні в напрямку руйнування (рис. 3А, б; 3Б, б). Як і у випадку 75V17 (рис. 2Б, б), це свідчить про уповільнення просування тріщини під час руйнування.

Порівнюючи характер руйнування модифікованих ЕАУ-композицій ГРП з функціональними алільними та вторинними гідроксильними групами, можна відмітити такі подібності та відмінності. Морфологія поверхонь зразків та форма частинок ГРП в ЕАУ-матриці вказують на те, що фазовий поділ проходив на пізніх стадіях полімеризації, коли матриця була вже частково сформована, що вказує на певний рівень сумісності ГРП та ЕАУ-матриці. Спостерігаються ідентичні поверхні руйнування при використанні 10 % 25V10 та 84V15. Від-

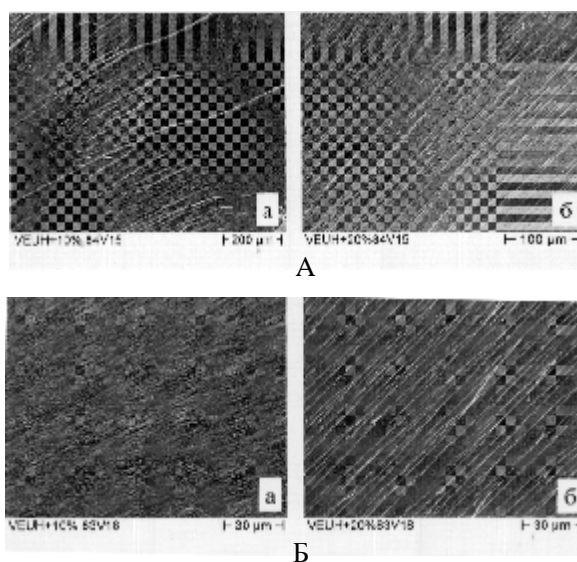


Рис. 3. Поверхні руйнування ЕАУ, модифікованих різною кількістю 84V15 (А) та 83V18 (Б): а — 10; б — 20 %.

мітимо, що обидва полімери містять однакову кількість вторинних гідроксильних груп.

Ідентичні поверхні руйнування спостерігаються і при використанні 10 % 75V17 та 83V18. При цьому обидва полімери містять також приблизно однакову кількість вторинних гідроксильних груп. При збільшенні кількості модифікатора до 20 % виявлено полімерні частки на поверхнях руйнування композицій ЕАУ, модифікованих 25V-10 та 75V17. Обидва полімери характеризуються приблизно однаковою величиною співвідношення кількості ОН і С=С груп. При збільшенні кількості модифікатора до 20 % утворюються ідентичні поверхні руйнування при використанні ГРП

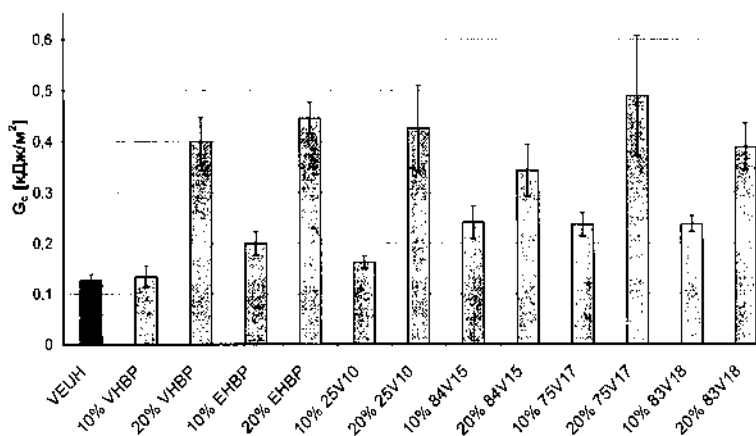


Рис. 4. Критична енергія руйнування ЕАУ, модифікованих ГРП.

75V15, 83V18 та 84V15; обидва полімери містять велику кількість подвійних зв'язків.

Очевидно, що відмінності у характері руйнування досліджених зразків є відбитком відповідних змін у значеннях ударної в'язкості. Нижче наведені результати дослідження енергії руйнування G_c модифікованих ГРП ЕАУ, за якою оцінювали ударну в'язкість композицій (рис. 4).

Як і у випадку використання каучуків, введення кожного з ГРП приводить до підвищення величини G_c , значення якої зростає із збільшенням вмісту модифікатора. При цьому характер зміни цього параметру залежить як від природи функціональності, так і від кількості добавки.

Слід відзначити, що зростання значень G_c при збільшенні кількості модифікаторів до 20 % носить немонотонний характер. Можна виділити два типи модифікаторів, при збільшенні кількості яких значення G_c змінюються по-різному. В першому випадку величина G_c при збільшенні кількості модифікатора від 10 до 20 % збільшуються у два і більше рази. В другому – менше, як в два рази. До першого відносяться такі ГРП як АГРП, ЕГРП, 25V10, 75V17. До другого — ГРП 84V15 і 83V18. Очевидно, що такий порядок ефективності дії ГРП є наслідком змін у структурі гібридної сітки, викликаних модифікацією, що пов'язано з великою кількістю функціональних груп на гілках макромолекул.

Таким чином, виходячи з наведеного, можна констатувати наступне. ГРП є ефективними модифікаторами для підвищення ударної в'язкості в ЕАУ-композиціях. При цьому кращими механічними показниками характеризуються системи, що модифіковані ГРП, здатними брати участь у модифікації гетероланцюгової та одночасно карболанцюгової та гетероланцюгової складових ЕАУ-матриці. Дані ГРП характеризуються високою сумісністю з ЕАУ-матрицею, що обумовлює морфологію отверджених композицій та її вплив на значення ударної в'язкості модифікованих ЕАУ-систем. Більшою сумісністю з ЕАУ-матрицею ха-

рактизуються ГРП з великою кількістю кінцевих С=С зв'язків (84V15, 83V18). Підвищення кількості ГРП до 20 % приводить до значної зміни в структурі ЕАУ для ГРП, що володіють приблизно однаковим співвідношенням кількості ОН і С=С груп.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние гиперразветвленных простых и сложных полиэфигов с концевыми гидроксильными, эпоксидными и аллильными группами на особенности морфологии и величину ударной вязкости отвержденных эпоксиакрилат-уретановых композиций. Морфология и механические характеристики отвержденных композиций определяются типом химического связывания гиперразветвленного полимера в системе. Повышение ударной вязкости наиболее эффективно при вхождении модификатора в гетероцепную или одновременно в карбо- и гетероцепную составляющие отвержденной композиции.

SUMMARY. The morphology and toughness of bisphenol-A based epoxyacrylate-urethane compositions modified with hyperbranched polyethers and polyesters containing hydroxy-, epoxy- and allylic end groups were investigated. Morphology and mechanical properties of hardened compositions are determined by a type of chemical bonding of hyperbranched polymers. The bonding of hyperbranched polymers with heterochain or simultaneously carbo- and heterochain components of hardened composition is more effective way to increase toughness of the composites.

1. Jikey M., Kakimoto M. // Progr. Polym. Sci. -2001. -25, № 1. -P. 453—571.
2. Ishizu K., Tsubaki K., Akihida M., Uchida S. // Ibid. -2003. -28, № 1. -P. 27—54.
3. Гришук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Вопросы химии и хим.технологии. -2005. -№ 2. -С. 116—120.
4. Гришук О.И., Шевчук О.В., Шевченко В.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 7. -С. 47—52.
5. Williams J.G. In Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites -ESIS Publ 28 / Eds. D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams. -Oxford: Elsevier Sci., 2001. -P. 11.