

УДК 541.64:536.7

**ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ
ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ***Тростянская Е. В., Бабаевский П. Г., Булик С. Г.,
Бабаевская П. Я., Матвеев В. В.*

В работе на примере эпоксидно-полиуретановых композиций исследовано влияние совместимости исходных компонентов на возможность получения дисперсий гелевых частиц полимеров в реакционноспособных олигомерах непосредственным синтезом полимера в олигомере. Показано, что при синтезе полиуретанов в эпоксидном олигомере образуются полиуретан-эпоксидные сополимеры. При отверждении эпоксидно-полиуретановых композиций зафиксированы процессы гелеобразования и стеклования в отдельных фазах. Установлено, что в отвержденном состоянии такие композиции обладают тем более высокой стойкостью к росту трещин, чем резко выражена их гетерофазность.

Фазовая структура, состав фаз, их физическое состояние, объемное соотношение и взаимодействие по границе раздела — важнейшие параметры, определяющие свойства гетерофазных полимер-полимерных систем [1–3]. Наиболее сложно эти параметры регулируются в полимер-полимерных системах на основе сетчатых, особенно густосетчатых, полимеров, образующихся при отверждении олигомер-олигомерных или олигомер-полимерных композиций. Наиболее важной задачей создания таких композиций, в частности на основе эпоксидных олигомеров, является повышение энергии роста трещин густосетчатых эпоксидных полимеров при сохранении их жесткости и теплостойкости [4]. Эта задача решается формированием дисперсной эластичной или пластичной полимерной фазы с оптимальной формой, размерами и свойствами частиц распределенной в непрерывной фазе густосетчатого полимера и прочно связанной с ней. Эластичные или пластичные включения способствуют повышению затрат энергии на развитие локальных зон пластических деформаций в вершине растущих трещин, их ветвление или множественный рост, мало изменяя высокие показатели модуля упругости и теплостойкости, присущие густосетчатым эпоксидным полимерам. В отличие от растворения в отверждающихся эпоксидных олигомерах модифицирующих гибкоцепных олигомеров или полимеров с концевыми реакционноспособными группами, образующих дисперсную полимерную фазу непосредственно в процессе отверждения, предварительное диспергирование эластичных полимерных частиц позволяет более целенаправленно регулировать структуру и свойства отвержденных полимер-полимерных композиций. Показано [5], что эффективность модификации эпоксидных полимеров латексными частицами карбоцепных каучуков в решающей степени определяется набуханием частиц в отверждающейся композиции и ограничивается малыми размерами латексных частиц, их низкими физико-механическими свойствами и слабой адгезионной связью с эпоксидным полимером. Более эффективным является синтез микрогелевых частиц полиуретанов (ПУ) в эпоксидных олигомерах с последующим отверждением образующихся стабильных дисперсно-модифицированных композиций [6]. В настоящей работе исследовано влияние исходных компонентов синтеза на формирование фазовой структуры, состава и физического состояния фаз в процессах образования и отверждения эпоксидно-полиуретановых композиций и на их свойства в отвержденном состоянии.

Синтез ПУ осуществляли в эпоксидной смоле ЭД-20 с использованием простых и сложных полиэфиров: политетраметиленгликоля (полифурита) (ПФ), сополимера

ТГФ с окисью пропилена (Л-3203), полиэтиленгликольдицианата (П-6), а также толуилендиизоцианата (ТДИ) и триметилпропана (ТМП). Компоненты перед синтезом тщательно сушили в вакууме над осушителем. В эпоксидной смоле растворяли соответствующее количество полиэфира, ТМП и катализатора (дибутилдилаурината олова), смесь нагревали до 80° и при интенсивном перемешивании постепенно добавляли диизоцианат в количестве, обеспечивающем заданное соотношение гидроксильных и изоцианатных групп с учетом гидроксильных групп эпоксидной смолы. Общая продолжительность реакции 6 ч.

На рис. 1 приведены ИК-спектры смолы и типичной эпоксидно-полиуретановой композиции, содержащей 20 вес. % ПУ на основе ПФ, ТДИ и ТМП (соотношение групп $\text{OH}:\text{NCO}=1:1$). Спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в области пропускания призм LiF и NaCl ($700-4000\text{ см}^{-1}$) при толщине слоя поглощения 20 мкм. В отличие от немодифицированной эпоксидной смолы

в ИК-спектре эпоксидно-полиуретановой композиции появляются характеристические полосы поглощения в области $1600-1800$ и 3330 см^{-1} , приписываемые структурным группам ПУ [7]. Положение и интенсивность полос поглощения 1250 , 917 и 830 см^{-1} , характерных для эпоксидной группы [8], в спектре эпоксидно-полиуретановой композиции точно совпадают с соответствующими полосами поглощения в спектре смолы ЭД-30, что свидетельствует об отсутствии на стадии синтеза ПУ взаимодействия изоцианатных групп с эпоксидными. В то же время отсутствие в спектре эпоксидно-полиуретановой композиции полосы поглощения 3490 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям гидроксильной группы, вовлеченной в межмолекулярные водородные связи [8], свидетельствует о взаимодействии изоцианатных групп с гидроксильными эпоксидных олигомеров и об образовании полиуретан-эпоксидных сополимеров. Сравнение вязкости и светопропускания эпоксидной смолы и эпоксидно-полиуретановых композиций позволяет сделать предположение о микрогелевой структуре последних (табл. 1). В эпоксидной смоле, содержащей растворенные продукты синтеза ПУ, диспергированы набухшие микрогелевые частицы полиуретан-эпоксидных сополимеров с коэффициентом преломления, достаточно близким к коэффициенту преломления дисперсионной среды. С увеличением разности параметров растворимости эпоксидной смолы и полиэфира, используемого при синтезе ПУ, возрастает гетерогенность композиции. Очевидно, что существенную роль при этом играет ММ исходного полиэфира.

Отверждение эпоксидно-полиуретановых композиций осуществляли эквивалентным количеством (из расчета на эпоксигруппы) метафенилендиамина (МФДА). Процессы, происходящие при отверждении, изучали по изменению светопропускания, вязкоупругих свойств и объемных усадок в изотермических условиях. Изменение светопропускания исследовали с помощью спектрофотометра «Спектротом-202» с использованием кварцевых кювет длиной 0,2 мм. Изменение вязкоупругих свойств в процессе изотермического отверждения определяли динамическим механическим методом с помощью крутильного маятника со стеклонитью, пропитанной исследуемой композицией, и оптической системой записи колебаний [10]. Объемные усадки оценивали методом гидростатического взвешивания с помощью пружинных весов образца, помещенного в пакет из тонкой лавсановой пленки [10]. Образцы отвержденных композиций для исследования фазовой структуры и физико-механических свойств получали в форме из листов зеркального стекла, обработанных антиадгези-

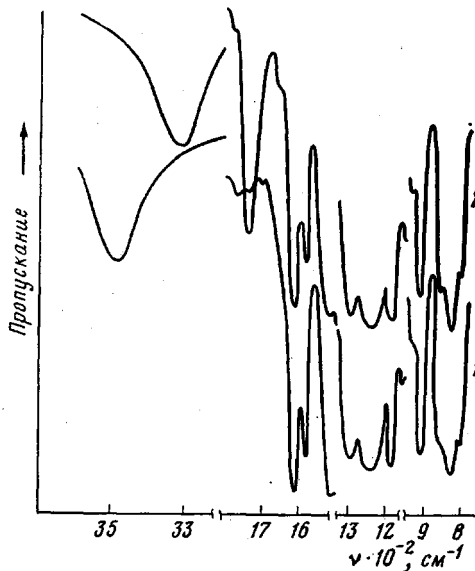


Рис. 1. ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20 (1) и эпоксидно-полиуретановой композиции, содержащей 20 вес. % ПУ на основе ПФ, ТДИ и ТМП (2)

зивом и разделенных резиновыми прокладками. Композиции вакуумировали, вводили эквивалентное количество расплава МФДА, заливали в нагретую до 60° форму и отверждали по ступенчатому режиму: 24 ч при 20° и по 2 ч при 80, 140 и 180°. Фазовую структуру отвержденных композиций изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа УЭМВ-100В. Микрофотографии получали с одноступенчатых угольно-золотых реплик поверхности скола образца, подвергнутой травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда. Релаксационные переходы в отвержденных композициях определяли по температурным зависимостям относительных показателей динамических механических свойств в интервале температур 20–200° с помощью прямого крутильного маятника [10]. Образцами служили стеклянные нити, пропитанные расплавом исследуемой композиции и отвержденные по тому же режиму, что и образцы для электронно-микроскопических исследований и физико-механических испытаний.

Таблица 1

Вязкость и светопропускание эпоксидно-полиуретановых композиций
(Смола ЭД-20, содержание ПУ 20 вес.%, соотношение групп ОН : NCO=1 : 1)

ПУ на основе	ММ полиэфира	Содержание ОН-групп в полиэфире, %	Параметр растворимости $\delta \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{1/2}	Вязкость ** при 20° и скорости сдвига 20 с ⁻¹ , Па·с	Энергия активации течения, кДж/моль	Относительное светопропускание, % ***
П-6	1600	1,96	20,30	25,0	87,09	98
ПФ	1000	3,22	18,76	19,5	65,31	92
Л-3203	3400	1,61	17,84	36,0	68,24	80
Смола ЭД-20	—	—	20,50	15,5	110,95	100

* Рассчитывали по принципу аддитивности, исходя из химического строения олигомеров [9].

** Определяли с помощью ротационного вискозиметра.

*** Определяли с помощью спектрофотометра «Спектромом-202».

Показатели поверхностной энергии разрушения γ_F и ударной вязкости A_k определяли методами раскалывания [4] и двухпоперного ударного изгиба образца без надреза (испытание по Шарпи, ГОСТ 4647-69) соответственно. Начальный модуль упругости E , разрушающее напряжение σ_b и предельное удлинение ϵ_b при растяжении определяли по диаграммам нагрузка – деформация, полученным с помощью машины «Инстрон» на образцах типа 3 по ГОСТ 11262-76. Для сравнения во всех случаях использовали немодифицированную смолу ЭД-20, отверждаемую эквивалентным количеством МФДА.

При отверждении эпоксидно-полиуретановых композиций на основе простых полиэфиров происходит формирование четко выраженной гетерофазной структуры. Это проявляется в первую очередь в характере изменения вязкоупругих свойств, светопропускания и объемных усадок в процессе отверждения (рис. 2). Наличие двух ступеней на кривой изменения относительной жесткости и двух максимумов на кривой изменения показателя механических потерь при изотермическом отверждении композиции ЭД-20 – МФДА при 140° (рис. 2, а, кривые 1, 1') обусловлено процессами гелеобразования и стеклования [11]. Наличие трех ступеней и трех максимумов на соответствующих кривых при изотермическом отверждении эпоксидно-полиуретановой композиции (рис. 2, а, кривые 2, 2'), по-видимому, обусловлено гелеобразованием в непрерывной и дисперсной фазах эпоксидной смолы, содержащей растворенные продукты синтеза ПУ и содержащейся в дисперсных частицах полиуретан-эпоксидного сополимера соответственно, а также стеклованием непрерывной фазы. Стеклование дисперсной фазы не проявляется, поскольку ее T_c , как будет показано, ниже температуры отверждения. Интенсивность изменения жесткости и высота пика механических потерь при стекловании эпоксидно-полиуретановой композиции меньше, чем при стекловании немодифицированной эпоксидной композиции, поскольку объемная доля стеклующейся фазы в эпоксидно-полиуретановой композиции и разница между ее предельной T_c и температурой отверждения меньше.

На кривых изменения объема при изотермическом отверждении эпоксидно-полиуретановой композиции на основе простого полиэфира (рис. 2, б, кривая 2) в отличие от немодифицированной композиции (рис. 2, б, кри-

вая 1) на определенной стадии реакции проявляется снижение объемных усадок. По-видимому, это связано с выделением в процессе отверждения растворенных в эпоксидной смоле компонентов синтеза ПУ в виде дополнительной дисперсной фазы с более высоким коэффициентом термического расширения, чем у отверждающегося эпоксидного полимера. Выделение этой фазы должно сопровождаться расширением системы в изотермических условиях. В дальнейшем усадка снова начинает возрастать вследствие увеличения глубины отверждения.

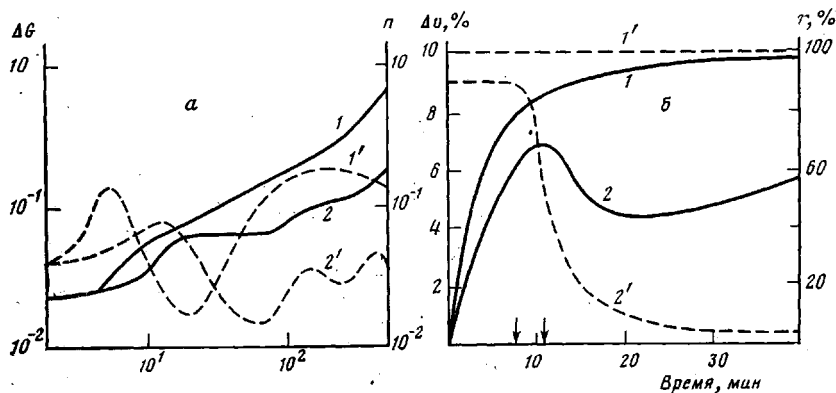


Рис. 2. Изменение относительной жесткости ΔG (1, 2) и относительного показателя механических потерь n (1', 2') (а), а также химических усадок Δv (1, 2) и светопропускания τ (1', 2') (б) в процессе изотермического отверждения при 140° эпоксидно-полиуретановых композиций, содержащих 0 (1, 1') и 20 вес.% ПУ на основе ПФ (2, 2'). Стрелками указано время гелеобразования. Левая стрелка на рис. б соответствует кривым 1, 1', а правая — 2, 2'.

О дополнительном выделении дисперсной фазы при отверждении эпоксидно-полиуретановой композиции на основе простого полиэфира свидетельствует также резкое уменьшение ее относительного светопропускания в изотермических условиях на той же стадии отверждения, что и уменьшение объема (рис. 2, б, кривая 2'), отсутствующее в немодифицированной композиции (рис. 2, б, кривая 1').

Такие представления о процессах, протекающих при отверждении эпоксидно-полиуретановых композиций на основе простых полиэфиров, хорошо согласуются с данными электронно-микроскопических исследований (рис. 3, б, в) и температурных зависимостей динамических механических свойств (рис. 4, в, г) об их фазовой структуре и составе фаз в отвержденном состоянии. Электронные микрофотографии свидетельствуют о наличии двух типов дисперсных фазовых включений. По-видимому, дисперсные частицы диаметром 0,45–0,65 мкм и объемной долей 0,6–0,7 (рис. 3, б, в) представляют собой отвержденные микродисперсные частицы полиуретан-эпоксидного сополимера, набухшие в эпоксидной смоле. T_c этих частиц лежит в области 90 – 120° (рис. 4, в, г). Они распределены в непрерывной фазе отвержденного эпоксидного полимера, модифицированного растворимыми компонентами синтеза ПУ. T_c этой фазы соответствует более резко выраженный релаксационный переход в области 140 – 160° (рис. 4, в, г). Мелкие включения диаметром 0,1–0,3 мкм и объемной долей $\sim 0,1$, более резко проявляющиеся при травлении поверхности (рис. 3, б, в), очевидно, представляют собой фазу, дополнительно выделяющуюся в процессе отверждения эпоксидной смолы с растворенными в ней продуктами синтеза ПУ. В случае эпоксидно-полиуретановой композиции на основе простого полиэфира Л-3203 T_c этой фазы лежит в области 60° (рис. 4, г), а в случае композиции на основе ПФ она не фиксируется в диапазоне температур 20 – 200° (рис. 4, в). Следует отметить, что с увеличением разности параметров растворимости эпоксидной смолы и простого полиэфира, используемого при синтезе ПУ, размеры обоих типов частиц возрастают (табл. 1, рис. 3, б, в).

При отверждении эпоксидно-полиуретановой композиции на основе сложного полиэфира П-6, параметр растворимости которого мало отличается от параметра растворимости эпоксидной смолы, образуется микрогетерогенная структура без четко выраженных границ раздела (рис. 3, *а*) и с одной температурой стеклования в области 130° (рис. 4, *б*). По-видимому, в этом случае микрогелевые частицы и матрица представляют собой сетчатые эпоксидно-полиуретановые сополимеры с близким составом и свойствами.

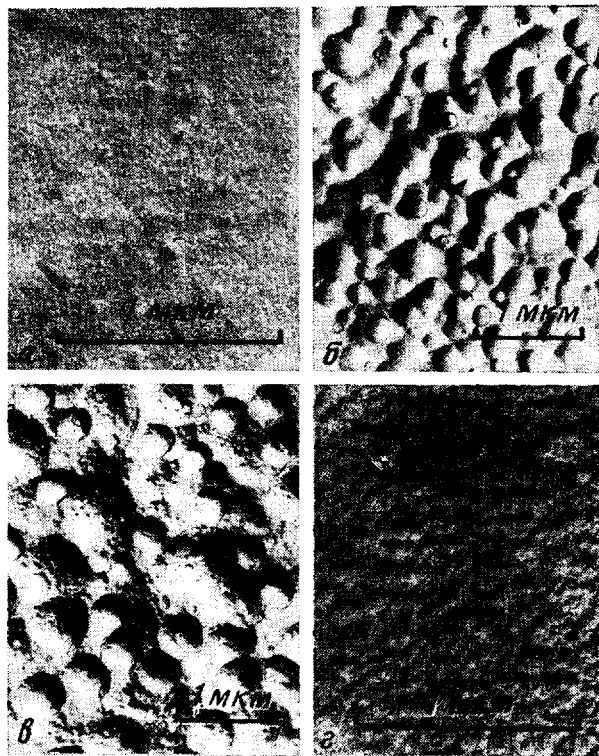


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности после травления отвержденных эпоксидно-полиуретановых композиций, содержащих 0 (*а*) и 20 вес.% ПУ (*б-г*) на основе ТДИ, ТМП и полиэфиров ПФ (*б*), Л-3203 (*в*) и П-6 (*г*)

Гетерофазная структура эпоксидно-полиуретановых композиций на основе простых полиэфиров со стеклообразной дисперсной фазой обеспечивает резко выраженное повышение величин γ_F , A_k , ϵ_b по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. Однофазная микрогетерогенная структура эпоксидно-полиуретановой композиции на основе сложного полиэфира обуславливает значительно меньший эффект повышения значений γ_F , A_k , ϵ_b (табл. 2). Различие в модулях упругости эпоксидно-полиуретановых композиций при 20° в зависимости от природы полиэфира проявляется слабо, поскольку все они при этом находятся в стеклообразном состоянии. Более резкое повышение энергии роста трещин в отвержденных эпоксидно-полиуретановых композициях гетерофазной структуры по сравнению с однофазной (микрогетерогенной) может быть связано также со снижением усадочных (химических и термических) напряжений вследствие как снижения объемных усадок при формировании гетерофазной структуры (рис. 2, *б*), так и релаксации напряжений вокруг дисперсных частиц.

Сравнение механических свойств эпоксидно-полиуретановых композиций, обладающих в отвержденном состоянии резко выраженной гетеро-

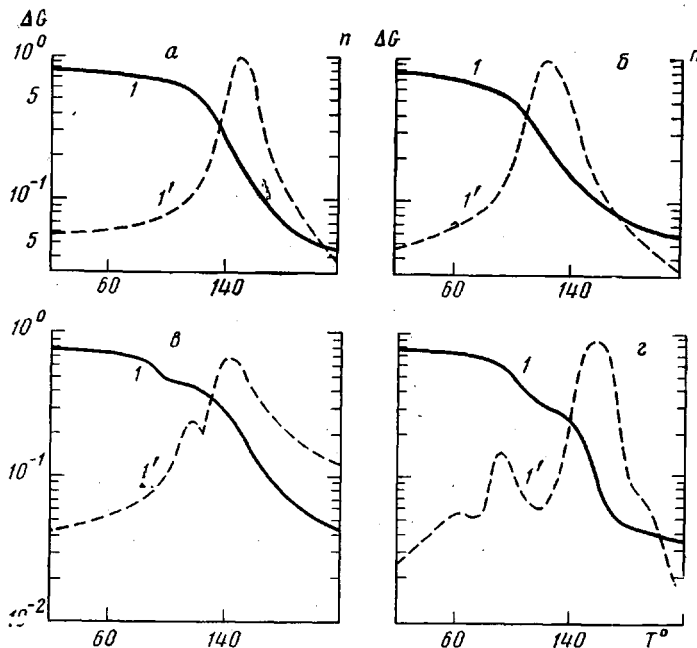


Рис. 4. Температурные зависимости ΔG (I) и n (I') отверженных эпоксидно-полиуретановых композиций, содержащих 0 (а) и 20 вес.% ПУ (б-г) на основе П-6 (б), ПФ (в) и Л-3203 (г)

фазной структурой, и эпоксидно-латексных дисперсий (табл. 2 и [5]). показывает преимущество эпоксидно-полиуретановых композиций, в которых повышение значений γ_F не сопровождается снижением ударной вязкости, теплостойкости, модуля упругости и разрушающего напряже-

Таблица 2

Механические свойства отвержденных эпоксидно-полиуретановых композиций (Содержание ПУ 20 вес.%, соотношение ОН : NCO при синтезе ПУ 1 : 1)

Отвержденная композиция	Теплостойкость*, % °C	γ_F , Дж/м ²	E, МПа	σ_b , МПа	ϵ_b , %	A_k , кДж/м ²
ЭД-20 - МФДА	140	120±15	3300±170	87,0±20,4	3,4±2,5	7,2±2,6
ЭД-20 - ПУ на основе П-6 - МФДА	115	351±82	3280±190	83,9±7,0	3,9±1,7	12,5±5,8
ЭД-20 - ПУ на основе ПФ - МФДА	135	932±88	3490±230	79,0±3,4	4,5±1,0	21,5±0,9
ЭД-20 - ПУ на основе Л-3203 - МФДА	130	1302±110	2810±210	74,9±1,4	5,2±0,8	21,5±1,7
ЭД-20 - ЭД-3** - МФДА	120	1335±154	3180±360	60,9±12,7	4,0±2,1	9,9±3,7

* Температура, при которой относительная жесткость уменьшается в 2 раза.

** Эпоксипутадиеновый латекс (содержание эпоксидных групп 4%, дефо-твердость 6000), обработанный 1 вес.% МФДА; содержание латексных частиц в композиции 10 вес.% [5].

ния. Это обуславливает перспективность таких композиций для создания дисперсно-модифицированных густосетчатых полимеров с регулируемой фазовой структурой и заданным сочетанием свойств в исходном состоянии, в процессе отверждения и в отвержденном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров (структура и свойства). М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979. 157 с.
3. Bicknall C. B. Toughened Plastics. L.: Appl. Sci. Publishers Ltd., 1977, 332 p.
4. Бабаевский П. Г., Тростянская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 906.

5. *Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Кулик С. Г.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1328.
6. *Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Кулик С. Г.* А.с. 720004 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1980, № 9.
7. *Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М.* Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 37.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 560 с.
9. *Ван-Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, 416 с.
10. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. Бабаевского П. Г. М.: Химия, 1980, 256 с.
11. *Babayevsky P. G., Gillham J. K.* J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 7, p. 2067.

Московский авиационный технологический институт им. К. Э. Циолковского
 Научно-производственное объединение «Пластмассы»
 Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
 19.II.1981

PHASE STRUCTURE AND PROPERTIES OF OLIGOMER-POLYMER COMPOSITES BEING CURED

*Trostyanskaya Ye. B., Babaevskii P. G., Kulik S. G.,
 Babaevskaya N. Ya., Matveev V. V.*

S u m m a r y

The influence of the compatibility of initial components on the possibility to prepare the dispersions of polymer gel particles in reactive oligomers by direct synthesis of the polymer in the oligomer has been studied for epoxide-polyurethane composites. The formation of polyurethane-epoxide copolymers in the course of synthesis of polyurethanes in epoxide oligomer was shown. During the cure of epoxide-polyurethane composites the processes of gelation and glass transition in separate phases were fixed. The higher resistance to the cracks growth for more heterogeneous composites was found.