

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИАКРИЛАТОВ**

Мартынюк Л. И., Хмelenко Г. И., Матюшова В. Г.

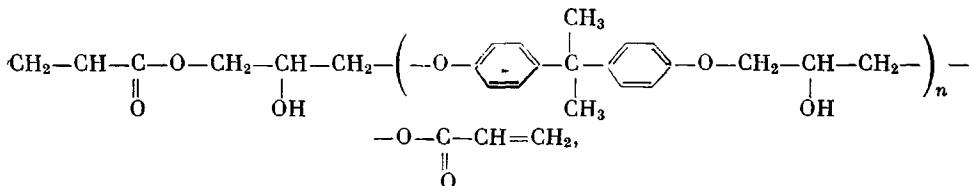
Методами равновесного набухания, условно-равновесного модуля упругости и сканирующей калориметрии исследовали зависимость степени сетчатости и температуры стеклования от состава композиционного материала на основе диакриловых эфиров эпоксидиановых смол с $M=400-1000$ и полизоцианата. Показано, что в процессе УФ-отверждения формирование структуры полимеров происходит с образованием микрогетерогеностей, обусловленным разной скоростью превращения ненасыщенных связей и свободных изоцианатных групп, что существенно сказывается на изменении физико-механических свойств отверженных материалов. Избыток полизоцианата усугубляет микроагрегирование с образованием неравномерной сетки с локальными областями повышенной плотности сшивки.

Акриловые эфиры диановых эпоксидных смол (ЭДА) широко применяют в качестве связующих для получения конструкционных материалов, клеев, покрытий, красок и лаков. Однако при их отверждении образуются хрупкие, стеклообразные материалы, что ограничивает области их применения. Поэтому для повышения эластичности используют модификацию ЭДА полизоцианатами (ПИЦ) [1]. При избыточном содержании ПИЦ в композиционных составах их отверждение в тонком слое происходит как с участием ненасыщенных связей, так и свободных изоцианатных групп с образованием сетчатых материалов, обладающих высокими прочностными и деформационными характеристиками.

Структура густосетчатых материалов, сформированных из олигомеров, исследована в ряде работ [2-4], однако изучение взаимосвязи структуры и свойств образцов, полученных при одновременном превращении ненасыщенных связей и свободных изоцианатных групп, проведено недостаточно [5, 6].

Цель настоящей работы — исследование степени сетчатости и влияние структурных особенностей образования сетки на теплофизические и физико-механические свойства полимерных материалов, полученных на основе ЭДА в смеси с полизоцианатом.

ЭДА, синтезированные по методике работы [7], имели следующую формулу:



где $n=1-1,2$ (ЭДА-1), $1,3-1,5$ (ЭДА-2) и $2,5-3$ (ЭДА-3).

В качестве эпоксидных смол использовали олигомеры с $M=400-1000$.

ПИЦ получали при взаимодействии олигодизтиленигликольдипината с $M=800$ со смесью изомеров (65 : 35) 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата при мольном соотношении толуилендиизоцианат: полиэфир, равном 2 : 1. Содержание свободных изоцианатных групп составляло 7,6%.

Образцы отверждаемых материалов представляли собой свободные пленки толщиной 400 мкм, полученные в плоскопараллельной ювете между двумя полироваными стеклами облучением УФ-светом и выдержаные в течение недели при

комнатной температуре. Источниками света служили люминесцентные лампы ЛУФ-80, освещенность образцов составляла $0,14 \text{ Дж/м}^2$.

Степень равновесного набухания полимерных образцов определяли методом взвешивания. В качестве инертного растворителя был выбран толуол, после десорбции которого полимерные материалы полностью восстанавливали свои физико-механические свойства.

Степень сетчатости полимеров исследовали на лабораторном релаксометре с жестким динамометром и автоматической записью результатов измерений в координатах нагрузка – время. Плотность сшивки определяли по времени релаксации набухших до равновесного состояния образцов в толуоле. Начальная деформация растяжения составляла 5%.

Плотность сшивки v_e/V рассчитывали с использованием уравнения кинетической теории высокомодульности

$$\frac{v_e}{V} = \frac{\varphi^{1/\alpha}}{[RT(\alpha - \alpha^{-1})]},$$

где φ – объемная доля полимера в набухшем образце, отн. ед.; τ – нагрузка на единицу площади набухшего образца, необходимая для удлинения образца до степени растяжения α , Н/м^2 ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ моль $^{-1}$; T – абсолютная температура, К; v_e – количество молей эффективно сплитых цепей, моли; V – объем образца, м^3 ; α – степень растяжения образца, %.

Измерение теплоемкости полимеров в температурном интервале 173–423 К проводили на калориметре с диатермической оболочкой (дифференциальный вариант) [8] при скорости нагревания $\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ град/с. Теплоемкость определяли по уравнению

$$mC_p = k \frac{\Delta T}{w} - h,$$

где m – масса образца, кг; w – скорость нагревания, град/с; ΔT – разность температурных перепадов на оболочках, К; k, h – калибровочные константы.

Температуру стеклования определяли по половинному инкременту теплоемкости C_p .

Мольную избыточную энергию e_h и мольный объем «дырок» V_h рассчитывали исходя из приближенных соотношений [9]

$$\Delta C_p = E_c \cdot \frac{e_h}{RT_c^2} \cdot \exp \left(-\frac{e_h}{RT_c} \right) \quad \text{и} \quad V_h = \frac{e_h \cdot V_c}{E_c},$$

где E_c – мольная остаточная теплота парообразования (энергия когезии) при температуре стеклования, Дж/моль; V_c – мольный удельный объем полимера при T_c , $\text{м}^3/\text{моль}$.

Так как исследуемые полимеры стекаются при температуре, близкой к комнатной, введено допущение, что E_c приближенно равно мольной энергии когезии E , рассчитанной по методу групповых вкладов при 298 К [10], а V_c приближенно равно мольному удельному объему V полимера при 293 К.

Предел прочности при растяжении и удлинение при разрыве измеряли на разрывной машине МРС-500 при скорости движения нижнего зажима $2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Содержание гель-фракции определяли экстракцией измельченных образцов ацетоном в течение $25,2 \cdot 10^3$ с.

Сетка исследуемых полиуретановых материалов на основе ЭДА формировалась постадийно. В период приготовления композиционного состава происходит образование разветвленного полиуретана с участием гидроксильных групп ЭДА и изоцианатных групп ПИЦ. При этом реакционная среда содержит свободные изоцианатные группы. После облучения УФ-светом описанной олигомерной системы образуется полимерный студень, сетка которого получена за счет полного превращения связей $\text{C}=\text{C}$, что подтверждается данными ИК-спектров (полное исчезновение полосы 1630 см^{-1}) и частичного (на 10–15%) понижения концентрации свободных изоцианатных групп (полоса поглощения 2270 см^{-1}). Содержание гель-фракции образцов непосредственно после облучения не превышает 40%. Полное превращение NCO-групп наблюдается при хранении свободных пленок в течение недели, причем значение гель-фракции возрастает до 80–90% в зависимости от ММ используемого ЭДА и соотношения ЭДА : ПИЦ. Таким образом, полностью отверженный образец характеризуется сеткой, образованной по связям $\text{C}=\text{C}$, и превращением свободных изоцианатных групп. Такое продолжительное преобразование от «микрогеля» к «макрогелю» и густосетчатому полимеру позволяет выдвинуть предположение об образовании своеобразной, неоднородной структуры полимерной сетки.

Из рис. 1 видно, что на плотность сшивки исследованных материалов доминирующее влияние оказывает ММ олигомерной составляющей ЭДА. Сравнивая кривые 1–3, можно сделать вывод, что уменьшение ММ приводит к закономерному повышению плотности сшивки образцов, при этом расстояние между узлами сшивки уменьшается (значение M_c при эквимольном соотношении компонентов для ЭДА-1 равно 2750, а в случае ЭДА-3 это значение возрастает на порядок), а значения равновесного модуля упругости растут (табл. 1). Необходимо отметить, что изменение

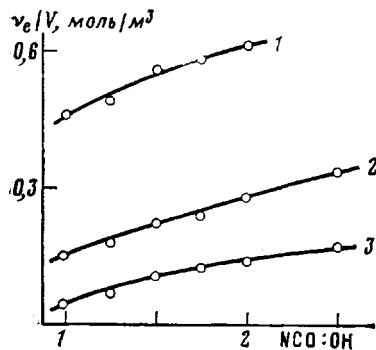


Рис. 1. Зависимость плотности сшивки набухших в толуоле образцов от соотношения NCO : OH для ЭДА-1 (1), ЭДА-2 (2) и ЭДА-3 (3)

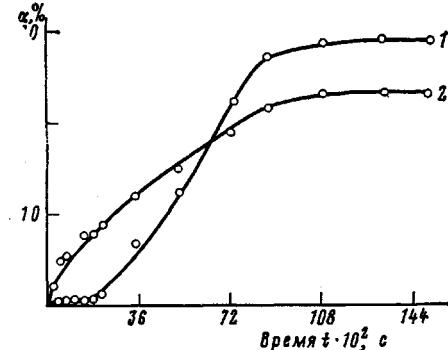


Рис. 2. Набухание α полимерных материалов, полученных на основе ПИЦ : ЭДА-3 при соотношении NCO : OH = 1 : 1 (1) и 2,5 : 1 (2)

соотношений NCO : OH от 1 : 1 до 2,5 : 1 приводит к монотонному повышению плотности сетки на всех исследуемых ЭДА и понижению M_c . Это, возможно, связано с дополнительными разветвлениями и зацеплениями макромолекул, образованных при отверждении по связям C=C и при взаимодействии изоцианатных групп с влагой воздуха. Кроме того, необходимо учитывать, что при совместном УФ-отверждении ненасыщенных и изоцианатсодержащих олигомеров последние могут реагировать по ненасыщенным связям, образуя дополнительные узлы сетки [6].

Данные рис. 1 согласуются с результатами исследования процесса набухания в толуоле образцов на основе ЭДА-3 при соотношении NCO : OH от 1 : 1 до 2,5 : 1 (рис. 2). С увеличением избытка ПИЦ значение равно-

Таблица 1
Физико-механические свойства отверженных образцов на основе ЭДА и ПИЦ

Олигомер	Соотношение компонентов NCO : OH	Равновесный модуль упругости, E_α , МН/м²	M_c	Плотность полимера, кг/м³
ЭДА-1	1,00	3,42	2700	1255
	1,25	3,68	2500	1248
	1,50	4,22	2200	1236
	1,75	4,33	2100	1212
	2,00	4,59	2000	1210
ЭДА-2	1,00	1,15	8100	1242
	1,25	1,37	6800	1236
	1,50	1,68	5500	1235
	1,75	1,80	5100	1230
	2,00	2,08	4500	1228
	2,50	2,38	3600	1226
ЭДА-3	1,00	0,36	25300	1225
	1,25	0,53	17400	1220
	1,50	0,82	11700	1219
	1,75	0,56	10100	1211
	2,00	1,06	8000	1208
	2,50	1,29	7100	1200

весного набухания падает от 28 до 20%, что связано с ростом химической плотности спшивки. Разная скорость сорбции растворителя на первой стадии набухания свидетельствует, по всей вероятности, о том, что полимеры, образованные при эквимольном соотношении NCO : OH (кривая 1), обладают более однородной структурой. При введении избытка ПИЦ в композицию ввиду разной скорости отверждения по ненасыщенным связям и по свободным изоцианатным группам структура образца определяется в основном распределением ПИЦ в сетке, образованной по ненасыщенным связям. Повышение скорости сорбции на первой стадии набухания (кривая 2) свидетельствует об увеличении микрогетерогенности в системе, приводящей к образованию большого числа дефектов в структуре.

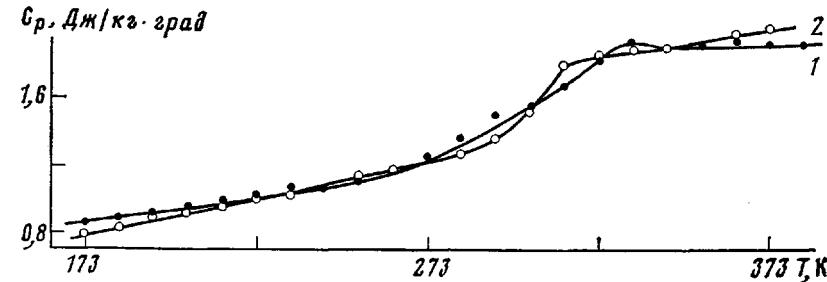


Рис. 3. Температурная зависимость теплопемкости полимеров, полученных при эквимольном соотношении NCO : OH для ЭДА-1 (1) и ЭДА-3 (2)

Являясь разветвляющим агентом при реакции с OH-группами эпоксиакрилатов, а также, возможно, по связям C=C, ПИЦ оказывает существенное влияние на образование эффективной густоты спшивки полимеров. Из данных табл. 2 видно, что увеличение ММ олигомерной составляющей ЭДА вызывает повышение T_c от 300–288 до 305–297 К.

Начало расстекловывания полимеров на основе ЭДА-3 (288–273 К) также выше по сравнению с ЭДА-1 (253–238 К) (рис. 3), что могло бы свидетельствовать об образовании более плотной вторичной сетки, но сужение интервалов стеклования от 90–110 до 35–45 К характеризует полученную полимерную сетку как систему с менее развитыми физическими связями. В данном случае увеличение числа тяжелых, малоподвижных дифенилолпропановых блоков в олигомерной цепи ввиду конформационных затруднений увеличивает время релаксации таких полимерных сегментов, что отражается на величине T_c . По этой же причине не реализуются все возможные варианты образования вторичных связей. Такие макромолекулы ввиду своей малой подвижности упакованы рыхло, о чем свидетельствуют данные по плотности полимеров (табл. 1).

При увеличении содержания ПИЦ в исходной смеси закономерного повышения T_c не наблюдается, хотя плотность спшивки при этом растет.

Таблица 2
Теплофизические свойства отверженных полимерных образцов

Олигомер	Соотношение компонентов NCO : OH	Температура начала расстекловывания T_h , К	Температурный интервал расстекловывания ΔT , К	T_c , К	Скачок теплопемкости ΔC_p , Дж/кг·град	Мольная избыточная энергия ε_h , Дж/моль	Мольный «дырочный» объем $V_h \cdot 10^4$, м ³ /моль	$\varepsilon_h/V_h \times 10^{-3}$, Дж/м ²
ЭДА-1	1,00	253	90	300	636	3691	5,26	703
	1,25	253	100	298,4	628	3920	5,53	709
	1,50	251	102	297,8	586	4457	6,28	710
	1,75	243	110	289,5	586	4393	6,15	716
	2,00	228	105	288	586	4549	6,35	718
ЭДА-3	1,00	283	35	305,2	460	5404	8,01	674
	1,50	277	41	300,5	477	5347	7,78	687
	1,75	273	45	299,5	444	5702	8,28	689
	2,00	273	40	297	439	5729	8,28	692

Указанный экспериментальный факт позволяет сделать вывод, что эта аномальная зависимость связана с большим отличием в значениях энергии когезии компонентов (для ЭДА-1 — $247 \cdot 10^3$ Дж/моль; для ПИЦ — $703 \cdot 10^3$ Дж/моль), что способствует образованию микронеоднородностей в системе [11] и уменьшению взаимодействий между ними.

По представлениям дырочной теории жидкости, процесс перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное (жидкое) сопровождается изменением свободного объема, т. е. образованием новых «дырок». Это состояние характеризуется мольным объемом «дырок» V_h и мольной избыточной энергией ε_h . Так как V_h и ε_h рассчитывают исходя из ΔC_p , величина которой определяется суммарным вкладом всех видов молекулярной подвижности, то и эти параметры будут зависеть от значений меж- и внутримолекулярных сил.

Закономерности изменения значений V_h и ε_h , ε_h/V_h свидетельствуют о том, что материалы, синтезированные из ЭДА-3, вследствие меньшей гибкости олигомерных блоков обладают менее плотной вторичной сеткой по сравнению с образцами ЭДА-1. Из величин V_h и ε_h , приведенных в табл. 2, видно, что избыток ПИЦ в системе ведет к повышению мольной избыточной энергии, что, в свою очередь, является следствием увеличения мольного объема «дырок». Одновременно наблюдается повышение расчетных значений соотношения ε_h/V_h , которое является как бы «дырочной» энергией когезии и свидетельствует об увеличении межмолекулярного взаимодействия в системе. Такое несоответствие между T_c и ε_h/V_h возможно в том случае, когда полярные группы ПИЦ под действием сил когезии самоассоциируют, образуя неравномерную сетку с локальными областями повышенной плотности сшивки в ассоциате. В этом случае уменьшается взаимодействие между полизиоцианатными ассоциатами и матрицей, образованной по связям $C=C$.

Образующаяся при эквимольном соотношении упорядоченная и равномерная сетка дает возможность получить материалы, обладающие высокой прочностью. Как видно из рис. 4, прочность всех исследуемых образцов при равномольном соотношении ПИЦ:ЭДА составляет $30-50$ МН/м² (кривые 1—3). Повышение концентрации полярных групп до соотношения NCO : OH = 2,5 : 1 ведет к усилению неоднородности полимерной сетки. В таком случае прочность материала определяется олигомерной составляющей ЭДА. Этим и обусловлено понижение прочности полимерного материала.

Таким образом, полимерные материалы, синтезированные на основе ЭДА и полизиоцианата, обладают свойствами, характерными для полиуретанов, и обра-

Рис. 4. Зависимость предела прочности (1—3) и удлинения при разрыве (1'—3') от соотношения NCO : OH для ЭДА-1 (1, 1'), ЭДА-2 (2, 2') и ЭДА-3 (3, 3')

зуют эффективную сетку, в которой основную роль играют вторичные связи. Полизиоцианат в данной системе — активный пластификатор, что позволяет получать полимерные материалы, обладающие широким спектром физико-механических свойств.

Авторы благодарят В. П. Привалко за помощь при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Матюшов В. Ф., Матюшова В. Г., Мартынюк Л. И., Куценко О. М. Пласт. массы, 1976, № 10, с. 13.
- Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1824.
- Wight Frederick R. J. Radiat. Cur., 1981, v. 8, № 4, p. 24.
- Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю. Докл. АН УССР Б, 1969, № 3, с. 255.

5. Allen Z., Bowden M. J., Blundell J. M., Vyvoda I. I. Polymer, 1973, v. 14, № 12, p. 597.
6. Матюшова В. Г., Шевчук А. В., Доценко В. П., Мельникова С. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1233.
7. Молотков Р. В., Левицкая О. М., Шрагина Д. И., Голышкина В. Б. Пласт. массы, 1969, № 8, с. 18.
8. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 14.
9. Wunderlich B. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 12, p. 1052.
10. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 86.
11. Кулезнёв В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7.IX.1982

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERS ON THE BASIS
OF EPOXYACRYLATES**

Martynyuk L. I., Khmelenko G. I., Matyushova V. G.

Summary

The dependence of the fraction of network structures and of the glass transition temperature on the composition of the compositional material on the basis of diacrylic esters of epoxydiane resins having $M=400-1000$ and polyisocyanate has been studied by equilibrium swelling, conventionally equilibrium modulus of elasticity and scanning calorimetry methods. During UV-curing the formation of the polymer structure is shown to be accompanied by formation of microheterogeneities as a result of various rates of transformation of unsaturated bonds and free isocyanate groups. This fact affects essentially the change of physico-mechanical properties of cured materials. The excess of polyisocyanate promotes microaggregation with formation of non-homogeneous network with local regions of enhanced density of crosslinking.