

УДК 541(64+14):539.2

© 1991 г. С. С. Гудзера, В. В. Ворона, П. М. Давискиба,  
Ю. С. Липатов

**МИКРОФАЗОВАЯ СТРУКТУРА  
ФОТОПОЛИМЕРИЗУЩИХСЯ ГИБРИДНЫХ  
СВЯЗУЩИХ НА ОСНОВЕ УРЕТАНАКРИЛАТОВ,  
АЛКИДНО-ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ  
И ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ**

С помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследованы полимерные материалы на основе уретанакрилатов, алкидно-эпоксидных смол и полиизоцианатов. При разделном отверждении алкидно-эпоксидной и уретанакрилатной связующих образуются двухфазные структуры. Полимерные материалы, содержащие обе связующие, представляют собой взаимосвязанные микрофазовые области уретанакрилатной и алкидно-эпоксидной компонент с сильно разветвленной межфазной поверхностью.

Необходимость улучшения физико-механических и других характеристик полимерных систем требует нового подхода к созданию связующих, образующих полимерную матрицу композита. Одним из путей решения этой проблемы является создание гибридных связующих. В работе [1] впервые сформулировано понятие о таких материалах и дано обоснование для отнесения той или иной полимерной системы к гибридным связующим. Общий признак таких систем — протекание в процессе отверждения микрофазового разделения вследствие термодинамической несовместимости компонентов. Этот процесс по кинетическим причинам остается незавершенным и обусловливает образование в гибридной матрице переходных слоев между существующими областями микрофазового разделения [2]. При этом сама система с незавершенным микрофазовым разделением не находится в состоянии термодинамического равновесия [3]. Следствием указанных процессов является образование в матрице сегрегированной структуры со специальным комплексом свойств (наличие областей, различающихся по плотности, механическим свойствам, возникновение межфазных границ и т. д.). Таким образом, по структуре гибридные матрицы можно рассматривать как самостоятельные полимерные композитные материалы со всеми особенностями их физико-механического поведения.

Как показано в работе [4], гибридные фотополимеризующиеся композиции на основе уретанакрилатов (УА), алкидно-эпоксидных смол (АЭС) и полиизоцианатов (ПИЦ) открывают широкие возможности для применения новых прогрессивных технологий. Они содержат соединения, отверждающиеся по трем различным механизмам: радикальной полимеризации, полиприсоединения и сшивания полимерных цепей кислородом воздуха. Можно предположить, что столь сложный химический состав должен существенно влиять на структуру и свойства образующихся полимерных материалов. В связи с этим цель настоящей работы — изучение особенностей надмолекулярной организации полимерных материалов на основе уретанакрилатов, алкидно-эпоксидных смол и полиизоцианатов.

Структурные исследования проводили на малоугловой рентгеновской установке КРМ-1, используя  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром. В качестве источника излучения применяли трубку БСВ-22 (режим питания: ток 30 мА,

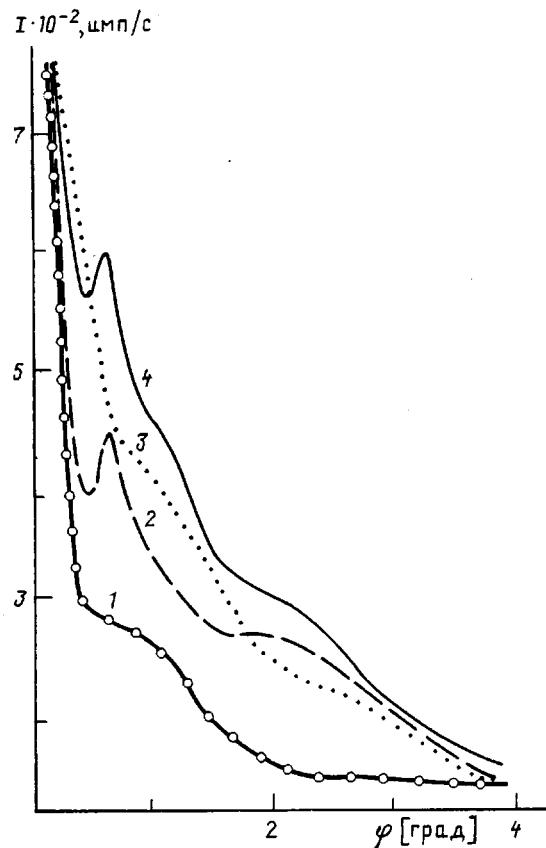


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы полимерных материалов на основе АЭС (1), УА (2), гибридной смеси (3). 4 – теоретически рассчитанная аддитивная кривая

напряжение 30 кВ). Коллимацию первичного пучка осуществляли по типу Кратки [5–8]. Съемку образцов проводили в режиме поточечной регистрации рассеянного излучения в интервале углов от 6 до 400' через 1, 2, 5 и 10'. Время набора импульсов в каждой точке – 40 с. Съемку проводили трехкратно для уменьшения статистической погрешности при наборе импульсов.

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния изучаемой гибридной композиции, а также ее компонентов, отвечающих по различным механизмам. Рентгенограмма образца композиции, содержащего АЭС и ПИЦ (кривая 1), представляет собой типичную кривую малоуглового рассеяния, характерную для двухфазных систем. Она имеет один широкий хорошо выраженный максимум при  $2\theta=30'$ , что соответствует периоду идентичности 17,7 нм. Исходя из кривой, можно заключить, что надмолекулярная структура образца состоит из областей различной электронной плотности, расположенных закономерным образом с периодом повторяемости 17,7 нм.

На основании рентгеноструктурных данных с помощью ЭВМ рассчитаны параметры надмолекулярной структурной организации исследуемого образца. Из корреляционной функции (рис. 2) следует, что в исследуемом образце существует одномерная (двумерная) упорядоченность надмолекулярных образований, упорядоченности в трехмерных структурах нет. При этом наблюдается (табл. 1) достаточно высокое значение экспериментально определенного квадрата флуктуации электронной плотности  $\Delta\rho_e^2$ . Поскольку параметр  $\Delta\rho_e^2$  малоинформативен, определяли также степень сегрегации компонентов системы  $\alpha$  [3, 5, 6]. Из табл. 2 видно, что для исследованного образца значение  $\alpha=0,22$ , т. е. степень сегрегации в нем далека от совершенства и надмолекулярная структура является гетерофазной. Удельная внутренняя поверхность фазовых границ очень велика ( $S/V =$

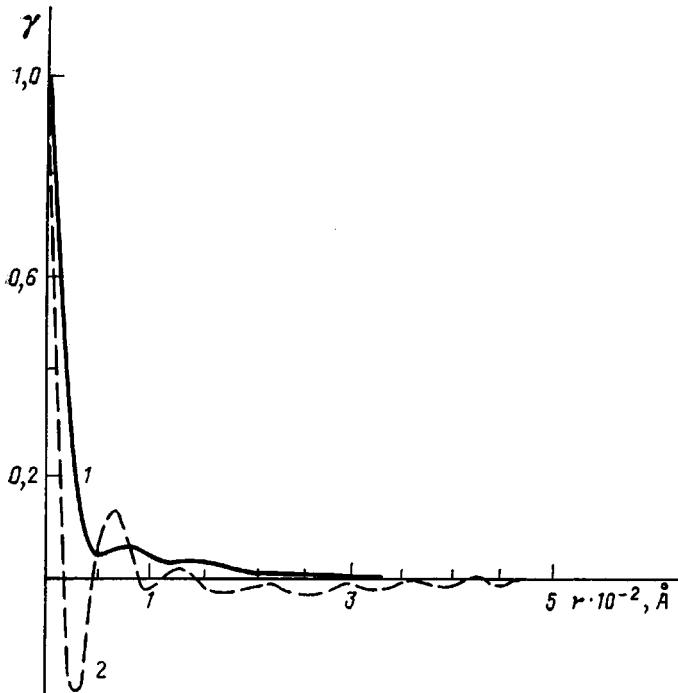


Рис. 2. Трехмерная (1) и одномерная (2) корреляционные функции для полимера на основе АЭС

Таблица 1

Структурные характеристики полимерных материалов на основе исходных компонентов и гибридной композиции

Основа полимерного материала	$L$ , нм	Периодичность, нм		$\Delta \rho_3^2 \cdot 10^{-4}$ , [ел·моль см³] <sup>2</sup>
		одномер- ная	трех- мерная	
Алкидно-эпоксидная смола	17,7	7,0	7,5	0,45
Уретанакрилатная составляющая	13,6	3,0	8,0	0,41
	4,4	7,0	—	—
Композиция на основе двух первых	12,0	—	—	—
	17,0	6,5	7,5	0,3
	9,6	11,0	—	—
	3,9	15,0	—	—

Таблица 2

Структурные характеристики исследуемых образцов полимеров

Основа полимерного материала	Удельная поверхность фазовых гра- ниц, см <sup>-1</sup>	$\alpha$	$l_p$ , нм	$E_1$	$E_2$
				нм	
Алкидно-эпоксидная смола	$0,2 \cdot 10^8$	0,22	1,2	0,9	0,9
Уретанакрилатная составляющая	$0,39 \cdot 10^5$	0,39	1,5	1,0	0,9
Композиция на основе двух первых	$0,68 \cdot 10^8$	0,35	2,2	—	1,4

$=0,2 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>). Из данных по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей рассчитан параметр гомогенности Порода  $l_p$ , который пропорционален размеру выделившихся микрообластей. Учитывая, что расстояние между центрами микрофаз составляет 17,7 нм, параметр гомогенности равен 1,2 нм, можно заключить, что микрофазы имеют небольшие размеры и малую протяженность фазовых границ:  $E_1=E_2=0,9$  нм. Приведенные дан-

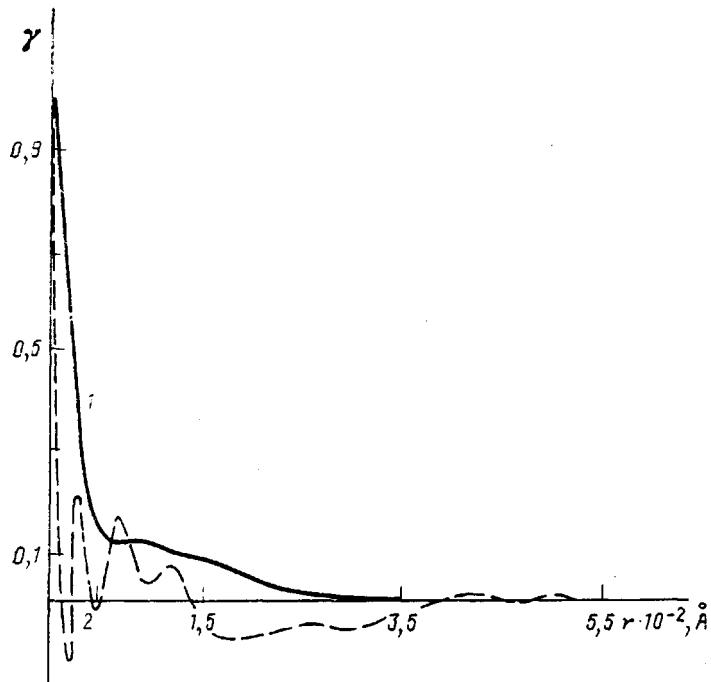


Рис. 3. Трехмерная (1) и одномерная (2) корреляционные функции для полиуретанакрилата

ные свидетельствуют о том, что структуру образца в основном определяет компонента АЭС.

На малоугловой рентгенограмме полимера, полученного на основе УА-составляющей (рис. 1), наблюдается два хорошо выраженных максимума, соответствующих брэговской периодичности 13,6 и 4,4 нм. Это может свидетельствовать о микрофазовом разделении системы, сопровождающемся образованием двух видов микрообластей различной электронной плотности. Анализ корреляционных функций (рис. 3) указывает на то, что структура системы, как и в предыдущем случае, не является трехмерной, она близка к одномерной (двумерной) слоевой структуре. По данным одномерной функции корреляции, периодичность расположения надмолекулярных образований в образце составляет 3,0; 7,0 и 12 нм, что отражает характер расположения микрофаз. Высокие значения экспериментально определенного квадрата флуктуации плотности и степени сегрегации компонентов (табл. 1) свидетельствуют о четкой микросегрегации фаз в образце.

В исследуемых образцах размеры переходных зон между фазами определены по двум методикам, имеющим критерии применимости. По первой методике интенсивности рассеяния, согласно работе [9], можно представить в общем случае в виде

$$I = C_1 F_1(S) + C_2 F_2(S) + C_3 S^n + C_4, \quad (1)$$

где  $F_1(S)$ ,  $F_2(S)$  пропорциональны соответственно  $S^{-3}$  и  $S^{-1}$ , а параметр  $n$  подбирается в пределах 4–6.

Если экспериментальную кривую рассеяния аппроксимировать функцией вида (1) методом наименьших квадратов, то можно найти значения коэффициентов  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и определить значение переходной зоны из уравнения (2)

$$E = \left[ \frac{-12(C_2/C_1)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (2)$$

Однако было установлено, что рассчитанные таким образом значения  $E$  зависят от количества точек на конечном участке кривой, взятых для расчета. Поэтому для устранения такого недостатка были найдены значения  $E$  для всех точек кривой. Затем количество точек  $N$  последовательно

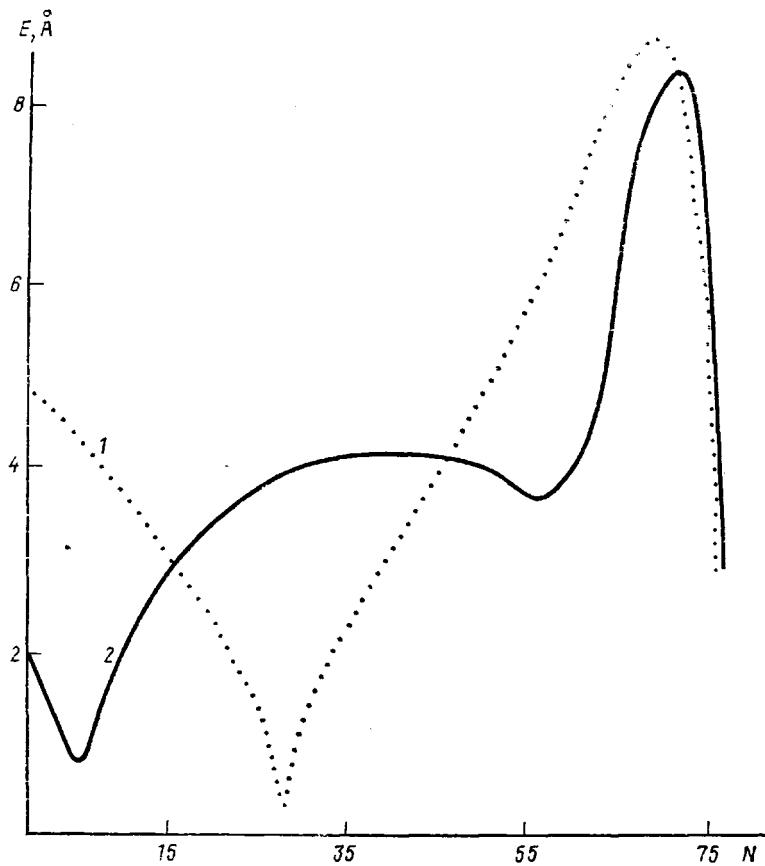


Рис. 4. Зависимость значений переходных зон  $E$  от количества точек, отброшенных от начала кривой  $N$ , для полимеров на основе АЭС (1) и УА (2)

уменьшали на единицу и определяли другие значения  $E$ . При этом выбирали точки, для которых выполнялось условие  $C_2 < 0$ . Полученная зависимость представлена на рис. 4. На этом же рисунке приведена зависимость  $E$  от  $N$ , полученная по методике [10], которая описывает интенсивность на конечном участке кривой в виде

$$I = AK'S^{-3} \{ \exp [-38(\sigma S)^{1.81}] \} \quad (3)$$

Значение  $E$  определяли графически из зависимости

$$S^{-1.81} \ln [I(S)S^3] = f(S^{-1.81}), \quad E = (12)^{\frac{1}{\alpha}} \sigma, \quad \sigma = (-B/38)^{1/1.81},$$

где  $B < 0$  и равно отрезку, отсекаемому функцией на оси ординат. Результаты расчетов приведены на рис. 4, из которого видно, что зависимость размеров переходных зон от числа точек, отброшенных от начала кривой, имеет экстремальный характер. Причем максимум для двух методик совпадает на участке кривой  $N=70-80$ :  $E_1^1=1.0$  нм,  $E_2^1=0.9$  нм. Аналогично были найдены значения переходных зон для образца 1:  $E_1^1=E_2^1=0.9$  нм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что переходные зоны в образцах 1 и 2 практически равны. В то же время при переходе от первого ко второму образцу существенно уменьшаются удельные внутренние поверхности фазовых границ (от  $0.2 \cdot 10^8$  до  $0.39 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>). Образующиеся в образце 2 микрообласти двух типов имеют высокую степень обособленности ( $\alpha=0.39$ ) и малую поверхность фазовых границ. Анализ химического строения и надмолекулярной структуры образца 2 позволяет считать, что наиболее вероятным типом микрофазовой структуры данного полимера является структура, изображенная на рис. 5. Поскольку в исследуемом полимере к одной молекуле удлинителя цепи присоединены четыре жест-

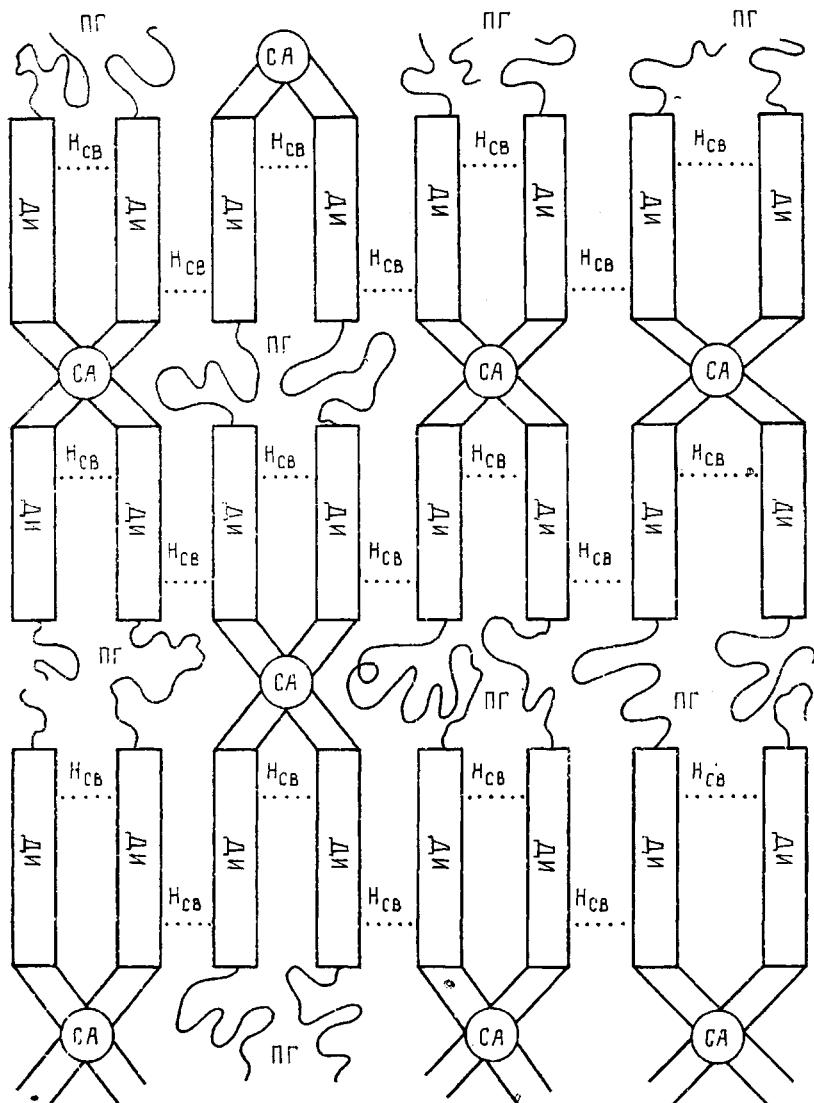


Рис. 5. Двумерная модель надмолекулярной структуры полиуретанакрилата. СА – сшивающий агент, ПГ – пропиленгликолевый блок, ДИ – диизоцианатный блок, Нсв – водородная связь

ких диизоцианатных блока, согласно Бонарту [11–14], такая структура полимера наиболее вероятна. Периодичность расположения центров доменов  $L_1$  и  $L_2$  составляет  $\sim 4$  и  $13,6$  нм, что соответствует малоугловым рефлексам на кривой интенсивности.

На рис. 5 изображена идеальная микрофазовая структура: строго параллельные жесткие сегменты расположены без сдвига друг к другу и без фазовых границ. Реальная картина, как установлено экспериментом, близка к ней, однако сегменты не параллельны, а свинуты по отношению друг к другу, образуя на границе диизоцианатного и гликолевого блоков переходный слой протяженностью порядка  $10\text{ \AA}$ , где присутствуют оба компонента.

Из образцов 1 и 2 была получена и исследована гибридная композиция 3 (рис. 1). Для нее характерно наличие двух максимумов и сильное повышение интенсивности в области минимальных углов. На рис. 1 приведена также аддитивная кривая, рассчитанная из рентгенограмм образцов 1 и 2 в предположении, что композиция 3 представляет собой механическую смесь этих компонентов, в которой компоненты не взаимодействуют между собой. Сравнивая экспериментальную и расчетную кривые, видим, что

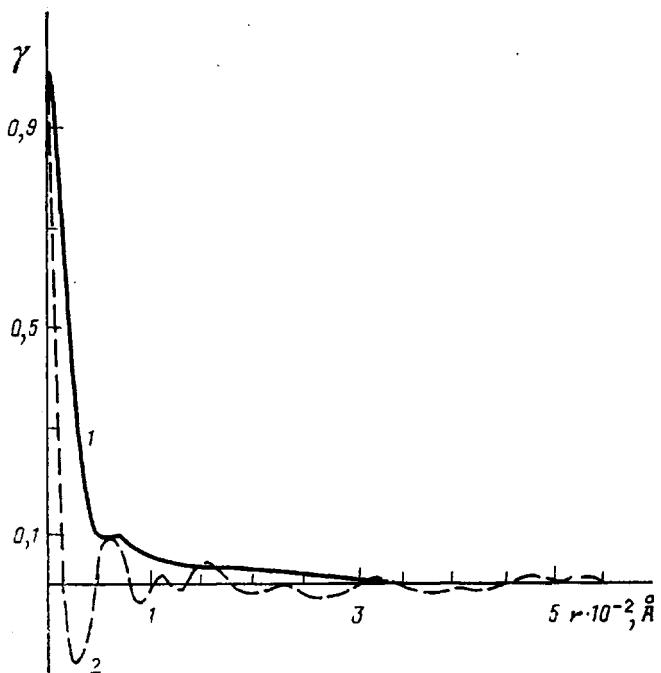


Рис. 6. Трехмерная (1) и одномерная (2) корреляционные функции для полимера, полученного на основе гибридной композиции

композиция 3 не является простой смесью композиций 1 и 2. Периодичность 4,4 нм, характерная для поли УА-составляющей, в композиции 3 равна 3,9 нм, а периодичность 13,6 нм соответственно 9,6 нм. Следовательно, при переходе к гибридной композиции уменьшается расстояние между центрами надмолекулярных образований. При этом максимум на кривой, соответствующий расстоянию 17,7 нм и характерный для АЭС, в композиции исчезает. Одновременно наблюдается рост интенсивности в малых углах. Четкая упорядоченность микрофаз АЭС со строго повторяющейся периодичностью 17,7 нм в композиции становится сильно размытой. Эти данные подтверждаются корреляционными функциями, приведенными на рис. 6 и в табл. 2, где указана периодичность расположения микрофазовых областей, полученная из графиков корреляционных функций. Микрофазы 1 и 2 становятся взаимосвязанными, межфазная поверхность сильно разветвленной ( $0,68 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ ) и намного больше суммарной внутренней поверхности образцов 1 и 2.

Степень микрофазового разделения в образце 3 достаточно высока ( $\alpha=0,35$ ), однако ниже, чем в полиуретанакрилате. Значение переходных зон между областями с различной электронной плотностью составляет 1,4 нм. Это больше, чем в образцах 1 и 2. Переходную зону  $E_1$  в образце 3 по методике [1] определить не удалось, так как коэффициент  $C_2$  при всех значениях  $N$  больше нуля. Это можно объяснить тем, что на конечном участке кривой появился максимум, и для переходного слоя, чтобы не попасть на максимум, необходимо было выбирать интервал интенсивности при  $2\theta > 4^\circ$ .

Таким образом, полимерные материалы, образующиеся при раздельном отверждении АЭС- и УА-составляющих, представляют собой двухфазные структуры. Первая фаза является сильно дефектной с протяженными переходными слоями и хорошо разветвленной микрофазовой поверхностью, а вторая характеризуется высокой степенью сегрегации компонентов, минимальной поверхностью фазовых границ и достаточно протяженной переходной зоной. Полимерный материал на основе гибридной композиции представляет собой взаимосвязанные микрофазовые области УА- и АЭС-компонент с сильно разветвленной межфазной поверхностью.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что исследованные гибридные композиции открывают широкие возможности для варьирования структуры и свойств композиционных полимерных материалов на их основе. Этого можно достичь, регулируя скорость отверждения по различным механизмам и глубину микрофазового разделения компонентов, поскольку, как показано в работе [15], кинетика отверждения и микрофазовое разделение в подобных композициях взаимосвязаны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 771.
2. Липатов Ю. С. // Микрофазные явления в полимерах. Киев, 1980. 256 с.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В. // Композиционные полимерные материалы. 1981. № 11. С. 55.
4. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. // Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев, 1985. 208 с.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. // Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
6. Kratky O. // Z. analyt. Chem. 1964. B. 201. H. 3. S. 161.
7. Kratky Ch., Kratky O. // Acta phys. austriaca. 1975. B. 41. № 1. S. 105.
8. Kratky O. // Z. Electrochem. 1958. B. 62. № 1. S. 66.
9. Roe R. J., Fishkis M., Chang J. C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1071.
10. Koberstein J. T., Norra B., Stein R. S. // J. Appl. Crystallogr. 1980. V. 13. P. 34.
11. Bonart R., Muller E. H. // Fundamentals J. Macromolec. Sci. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
12. Bonart R. // J. Macromolec. Sci. B. 1968. V. 2. № 1. P. 115.
13. Bonart R., Morbitzer L., Heutzer L. // J. Macromolec. Sci. B. 1969. V. 3. № 2. P. 337.
14. Bonart R., Müller E. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 10. № 2. P. 345.
15. Lipatov Yu. S. // J. Macromolec. Sci. C. 1990. V. 30. № 2. P. 209.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
22.02.91

S. S. Gudzera, V. V. Vorona, P. M. Daviskiba, Yu. S. Lipatov

#### MICROPHASE STRUCTURE OF PHOTOPOLYMERIZABLE HYBRIDE BINDINGS ON THE BASE OF URETHANE ACRYLATES, ALKIDE-EPOXIDE RESINS AND POLYISOCYANATES

##### Summary

Polymer materials on the base of urethane acrylates, alkide-epoxide resins and polyisocyanates have been studied by the small-angle X-ray scattering method. The separated curing of alkide-epoxide and urethane-acrylate components results in the formation of the two-phase structures. Polymer materials containing both components are the corelated microphase regions of urethane-acrylate and alkide-epoxide components with strongly branched interphase surface.