

УДК 519.9

Стебленко Л. П.<sup>1</sup>, д.ф.-м.н., с.н.с.,  
Ященко Л. М.<sup>2</sup>, к.х.н., с.н.с.,  
Воронцова Л. О.<sup>2</sup>, м.н.с.,  
Курилюк А. М.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., н.с.,  
Кобзар Ю. Л.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., н.с.,  
Науменко С. М.<sup>1</sup>, пров. інж.,  
Кріт О. М.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., м.н.с.  
Калініченко Д. В.<sup>1</sup>, стажист

**Зміна структури та мікроемеханічних характеристик епоксиретанових композитів, обумовлена способом введення наповнювача та його концентрацією в полімерній матриці**

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13,  
e-mail: <sup>1</sup>kurylyuk\_a2008@ukr.net,  
<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 79000, м. Київ, Харківське шосе, 48,  
e-mail: <sup>2</sup>la.voronzova@gmail.com

L. P. Steblenko<sup>1</sup>, Dr. Sci., Sen. Sci. Res.,  
L. M. Yashchenko<sup>2</sup>, PhD, Sen. Sci. Res.,  
L. O. Voronzova<sup>2</sup>, Sci. Res.,  
A. M. Kuryliuk<sup>1</sup>, PhD, Sci. Res.,  
Yu. L. Kobzar<sup>1</sup>, PhD, Sci. Res.,  
S. M. Naumenko<sup>1</sup>, Eng.  
A. M. Kryt<sup>1</sup>, PhD, Sci. Res.,  
D. V. Kalinichenko<sup>1</sup>, Eng.

**The changes in the structure and micromechanical characteristics of epoxyurethane composites caused by the method of adding of filler and its concentration in the polymer matrix**

<sup>1</sup>Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, vul. Volodymyrska 64/13, Kyiv, 01601 Ukraine  
<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Harkivske shose, 48, 02160, Kyiv, Ukraine  
e-mail: <sup>2</sup>la.voronzova@gmail.com

*У роботі досліджується вплив умов синтезу на особливості зміни структури і мікроемеханічних характеристик епоксиретанових полімерів, що містять наповнювач (полісилоксанові частинки) (ПСЧ). Встановлено, що в досліджених зразках полісилоксанвмісних епоксиретанів структурна еволюція корелює зі змінами мікротвердості.*

*Ключові слова: епоксиретанові полімери, полісилоксанові частинки, мікротвердість.*

*The influence of synthesis conditions on the structure changes and micromechanical characteristics of epoxyurethane polymers containing inorganic filler (polysiloxane particles) is researched. It is established that microhardness as micromechanical structure-sensitive characteristics depends on the size and density of location of polysiloxane particles in the polymer matrix. It is shown that the structure of filled epoxyurethane, in the synthesis of which physical relationship with polysiloxane particles is established (nEU-2), is characterized by greater density and large size of the filler particles, as compared to the structure of the compositions, in the synthesis of which the formed polysiloxane particles have chemical bond with the matrix (nEU-1). The correlation between structural evolution in the samples and changes in microhardness, which serves as a structure-sensitive characteristics was found. It was established that both variants of the synthesis are characterized by growth relative microhardness with increasing concentration of polysiloxane particles. In the polymer compositions nEU-2 observed a substantial increase of relative microhardness in compared with polymer compositions nEU-1.*

*Key Words: epoxyurethane polymers, polysiloxane particles, microhardness*

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

### Вступ

У даний час полімери інтенсивно використовуються для багатьох практичних цілей. Зокрема, розширюються можливості

використання полімерних матеріалів в мікроелектроніці [1,2]. Істотним напрямком, пов'язаним із застосуванням полімерів, є напрямок, що розробляє захисні та антикорозійні полімерні покриття [3].

У зв'язку зі зростанням обсягу застосування полімерних матеріалів, актуальною є задача поліпшення їх фізико-механічних властивостей з метою оптимізації експлуатаційних характеристик. Одним із ефективних шляхів вирішення цієї задачі, який інтенсивно розвивається в останні десятиліття, є отримання полімерних композитів із застосуванням золь-гель технології [4]. У цьому випадку з'являється можливість комбінувати фрагменти органічних і неорганічних складових на молекулярному рівні, здійснюючи направлений синтез органо-неорганічних наповнених полімерів, що мають властивості як полімеру, так і кераміки. Важлива особливість цього способу полягає в тому, що прекурсор або готовий наповнювач може бути введений в систему на різних етапах формування полімерної композиції. Також можна змінювати режими синтезу наповнювача, варіюючи цим розміри його частинок і, відповідно, властивості композиту. У даній роботі для формування полімерної матриці використано епоксиретанові олігомери, що характеризуються комплексом унікальних властивостей в результаті поєднання в їхній молекулярній структурі гнучких уретанових блоків і активних функціональних епоксидних груп. Передбачається, що введення в таку систему наповнювача дає змогу підвищувати рівень цінних для практичного застосування фізико-механічних властивостей.

Відомо, що однією з основних фізико-механічних властивостей матеріалу є мікротвердість. Разом з тим відомо, що мікротвердість є мікромеханічною характеристикою, чутливою до морфологічних і структурних змін у полімерних матеріалах [5]. Для полімерних композитів додатковим дійовим фактором впливу на мікромеханічні характеристики є наявність наповнювача, мікротвердість якого набагато перевищує відповідний параметр полімерної матриці [6].

Дослідження мікромеханічних характеристик, які використовуються для контролю технологічних процесів синтезу полімерних матеріалів і визначення їхніх оптимальних експлуатаційних характеристик, має певні досягнення. Проте в цьому науковому напрямку є деякі прогалини і невирішені завдання. Зокрема, мало вивченими є структурні характеристики і зумовлені ними особливості прояву мікромеханічних властивостей епоксиретанових полімерів при введенні до їх складу полісилоксанових частинок (ПСЧ). Враховуючи викладені аспекти, мета цієї

роботи полягала в дослідженні взаємозв'язку між структурою і мікротвердістю полісилоксан-вмісних епоксиретанів при зміні концентрації ПСЧ в полімерній матриці і при застосуванні різних способів їх введення в процесі синтезу золь-гель методом.

### Методика експерименту

Епоксиретанова композиція (ЕУ) отримана взаємодією епоксиретанового олігомеру (ЕУО) на основі толуїлендіізоціанату (2,4-2,6 ТДІ) і поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) ММ 1052 з подальшим додаванням епоксидного олігомеру ЕД-20, затвердненого ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом (ІМТГФА) при 125°C.

Синтез неорганічного наповнювача (полісилоксанових частинок) здійснювали золь-гель методом за реакцією гідроліз-конденсація тетраетоксисилану (ТЕОС) [7].

Формування наповнених епоксиретанових олігомерів (нЕУО) здійснювали двома способами: I - синтезуючи полісилоксанові частинки безпосередньо в середовищі ПОПГ при співвідношеннях ТЕОС:H<sub>2</sub>O = 1:4 (нЕУО-1 (1:4)) і ТЕОС:H<sub>2</sub>O = 1:2 (нЕУО-1 (1:2)); II - вводячи в ПОПГ вже сформований золь ПСЧ при співвідношенні ТЕОС:H<sub>2</sub>O = 1:4 і розподіляючи його за допомогою ультразвукового диспергування (нЕУО-2).

Концентрація наповнювача (ПСЧ) в нЕУ-1 (1:2), нЕУ-1 (1:4) і нЕУ-2 при перерахунку на SiO<sub>2</sub> становила 0,001%, 0,5% і 1% мас.

Для аналізу особливостей морфології наповнених епоксиретанів зразки розколювали. Поверхню відколів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі JEOL Neo Scope JCM-5000 (Японія) за прискорюючої напруги 10 кВ. Для запобігання накопиченню поверхневого заряду і підвищення контрастності на поверхню відколів в установці Neo Coater (JEOL, Японія) магнетронним методом протягом 3 хвилин було здійснено плазмове напилення шару золота товщиною ~ 10 нм.

Мікротвердість  $H$  визначали методом Віккерса за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3М. Величину мікротвердості оцінювали, виходячи з формули:

$$H = 1854 \cdot P/d^2 \text{ (кг/мм}^2\text{)},$$

де  $P$  - навантаження на індентор;  $d$  - діагональ відбитка. Кожна точка на поданих в роботі графіках отримана шляхом вимірювання 20-30 окремих діагоналей відбитків мікроіндентування поверхні, навантаження на індентор

становило  $P = 30$  г, час ідентування  $t = 10$  с. Про ефект впливу концентрації наповнювача і способу його введення в епоксиретанову матрицю на мікромеханічні властивості можна було судити за величиною відносної зміни мікротвердості наповнених епоксиретанів при зміні концентрації наповнювача. Величину відносної мікротвердості визначали за формулою:

$$\Delta H/H = (H_0 - H_c)/H_0,$$

де  $\Delta H = H_0 - H_c$  – різниця значень мікротвердості без наповнювача ( $H_0$ ) і з наповнювачем ( $H_c$ ).

Похибка вимірювання відносної мікротвердості складала 3%.

### Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені результати розрахунків зміни відносної мікротвердості наповнених ЕУ полімерів залежно від концентрації ПСЧ, сформованих в різних умовах.

Аналіз отриманих залежностей свідчить про те, що для всіх варіантів синтезу характерним є збільшення відносної мікротвердості при збільшенні концентрації ПСЧ. При цьому найінтенсивніше зростання відносної мікротвердості спостерігається для зразків, синтезованих II-м способом (нЕУ-2).

Проведені в роботі дослідження структурних змін, пов'язаних зі способами введення ПСЧ в полімерну матрицю і їх концентрацією, виявили взаємозв'язок структурної еволюції зі зміною величини мікротвердості (як структурно-

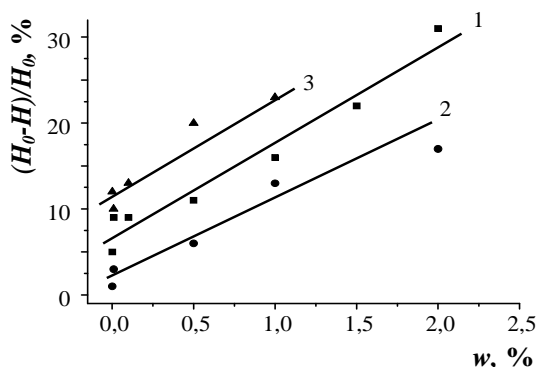


Рис. 1. Ефект зміни мікротвердості наповнених полімерних композицій в залежності від концентрації ПСЧ і способів їх введення в полімерну матрицю: 1 – нЕУ-1 (1:2); 2 – нЕУ-1 (1:4); 3 – нЕУ-2.

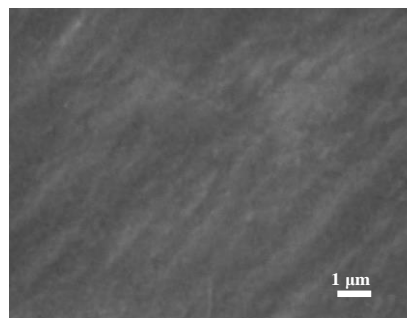


Рис. 2. SEM мікрофотографія поверхні відколу епоксиретана без наповнювача.

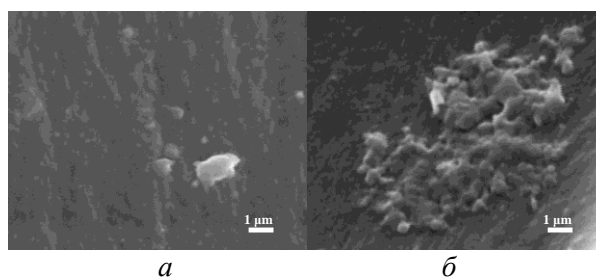


Рис. 3. SEM мікрофотографії поверхонь сколу наповненого епоксиретана з концентрацією ПСЧ  $w = 0,001\%$ :  
а) нЕУ-1 (співвідношення ТЕОС: $H_2O = 1:4$ );  
б) нЕУ-2 (співвідношення ТЕОС: $H_2O = 1:4$ ).

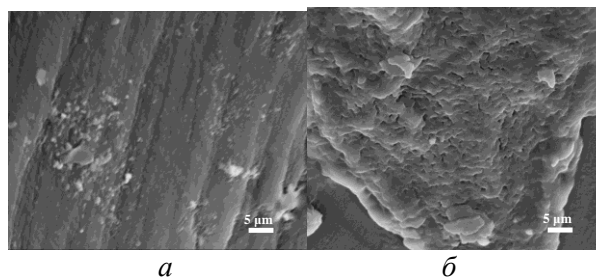


Рис. 4. SEM мікрофотографії поверхонь відколу наповненого епоксиретану при співвідношенні ТЕОС: $H_2O = 1:4$ , вміст ПСЧ 1%:  
а) нЕУ-1; б) нЕУ-2.

чутливої характеристики).

Так, якщо вихідний епоксиретан має гомогенну структуру на всій площині зразка (рис. 2), то наповнені ЕУ вирізняються наявністю включень різної форми і розмірів (рис. 3, рис. 4).

Дослідження показали, що проведення гідролітичної поліконденсації при співвідношенні ТЕОС: $H_2O = 1:2$  сприяє поглибленню гідролізу і конденсаційних процесів і призводить до утворення полісилоксанових частинок з компактнішою структурою. Відповідно, за однакових

концентрацій ПСЧ значення мікротвердості для нЕУ-1 (1:4) вище, ніж для нЕУ-1 (1:2).

Додаткові дослідження, проведені за допомогою ІЧ-спектроскопії, показали, що при І-му способі (in situ) в ПОПГ формуються ПСЧ, пов'язані з ПОПГ як водневими, так і ковалентними зв'язками, а при ІІ-му способі сформовані ПСЧ мають з ПОПГ лише водневі зв'язки. Характер взаємодії ПСЧ з полімерною матрицею, обумовлений способом введення в ПОПГ, впливає на ступінь їх агрегації. При формуванні нЕУ-1 деякі сегменти ПОПГ були хімічно зв'язані з ПСЧ, що якоюсь мірою запобігало агрегації частинок (рис. 3 а, рис. 4 а). Для таких же концентрацій ПСЧ в нЕУ-2 спостерігається їх значна агрегація внаслідок тільки фізичного зв'язку ПСЧ з ПОПГ (рис. 3 б, рис. 4 б). При цьому порівняння рис. 3 б і рис. 4 б свідчить про те, що зі збільшенням концентрації ПСЧ ступінь їх агрегації зростає. Наші дослідження показали, що агрегації ПСЧ не

спостерігалось для нЕУ-1 при вмісті ПСЧ  $\leq 0,001\%$  мас.

Як впливає з порівняння рис. 3 а і рис. 4 а, зі збільшенням концентрації ПСЧ щільність включень, розподілених по всій матриці, збільшується. Такі результати добре узгоджуються зі зростанням мікротвердості при збільшенні концентрації ПСЧ.

### Висновки

В роботі встановлено, що мікротвердість епоксиуретанових композитів залежить від розмірів і щільності локалізації наповнювача ПСЧ в полімерній матриці. Виявлено, що для обох варіантів синтезу характерним є зростання відносної мікротвердості при збільшенні концентрації ПСЧ. При цьому в полімерних композиціях нЕУ-2 спостерігається більш істотне зростання відносної мікротвердості в порівнянні з полімерними композиціями нЕУ-1.

### Список використаних джерел

1. Пасынков В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб.: Лань, 2003. – 368 с.
2. Тригуб В.И. Изменение молекулярной структуры резиста на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты при модификации ультразвуком / В.И. Тригуб, А.В. Плотнов // Письма в ЖТФ. – 2002. – т.28, вып.8. – С.8-10.
3. Hung K.-Y. Preparation and anticorrosive properties of hybrid coating based on epoxy-silica hybrid materials / K.-Y. Hung, G.-I. Weng, S.-Y. Lin, Y.-H. Yu, et al. / J. of Applied Polymer Science. - 2009. – V.112. - P. 1933-1942.
4. Gao X. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposites / Gao X., Zhu Y., Zhao X. et al. / Applied Surface Science. - 2011. – V.257, N 10. - P. 4719-4724.
5. Козлов Г.В. Микротвердость полимерных гибридных нанокомпозитов / Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, А.И. Буря, З.Х. Афашагова // Материаловедение. – 2009. – № 12. – С. 26-29.
6. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г.В. Козлов // Успехи физических наук. – 2015. – т.185, № 1. – С. 35-64.
7. Терещенко В.Н. Синтез, структура и свойства полисилоксансодержащих эпоксипуретановых нанокомпозитов / В.Н. Терещенко: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. (К., 2013).

### References

1. PASYINKOV, V. and SOROKIN, V. (2003) *Materials of electronic technics*. SPb.: Lan'.
2. TRIGUB, V. and PLOTNOV, A. (2002) The molecular structure changes of resist based on methylmethacrylate and metakryl acid at ultrasound modification. *Technical Physics Letters*. 28(8). p.8-10.
3. HUNG, K., WENG, G., LIN, S. and YU, Y. (2009) Preparation and anticorrosive properties of hybrid coating based on epoxy-silica hybrid materials *J. of Applied Polymer Science*. 112. p. 1933-1942.
4. GAO, X., ZHU, Y. and ZHAO X. (2011) Synthesis and characterization of polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Surface Science*. 257(10). p. 4719-4724.
5. KOZLOV, G., ZAIKOV, G., BURYA, A. and AFASHAGOVA, Z. (2009) The microhardness of polymer gibrid nanocomposite. *Materialovedenie*. 12. p. 26-29.
6. KOZLOV, G. (2015) The structure and properties of disperse-filled polymer composite *Physics-Uspexhi*. 185(1). p. 35-64.
7. TERESHCHENKO V.N. Synthesis, structure and properties of epoxyurethane-silica nanocomposites: avtoref. dis. ... cand. chem. science: 02.00.06. (K., 2013).

Надійшла до редколегії 25.06.15