

УДК 541.64:544.16: 543.456

Гибридизированные полисиликат/полиэпоксикакрилат-уретаномочевинные системы. II. Исследование морфологии методом атомной силовой микроскопии

С. Грищук¹, Й. Каргер-Кочиш², Н. Кастэлла², О. Грищук¹, В. Шевченко¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт композиционных материалов (Institut für Verbundwerkstoffe GmbH)
Технологический Университет Кайзерслаутерна
58, ул. Ервина-Шпредингера, Кайзерслаутерн, D-67663, Германия

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология органической матрицы в полиэпоксикакрилат-уретаномочевинных гибридных системах, наполненных in situ полисиликатом при различном соотношении компонентов. Установлено, что гибридизация органической матрицы, природа эпоксиакрилата и состав композиций значительно влияют на морфологию полученных систем.

Введение

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что использование коммерческих эпоксиакрилатов на новолачной VE(N) (VE – от английского «vinylester») и бисфенол А VE(A) основах для гибридизации органической составляющей так называемой 3Р смолы [3], позволяет получить системы с хорошо диспергированными включениями полисиликата, размеры и распределение которых значительно зависят от природы и количества эпоксиакрилата. С целью более глубокого изучения влияния такой гибридизации в настоящей работе мы представляем результаты исследования морфологии гибридных матриц этих систем в зависимости от природы и количества использованных VE методом атомной силовой микроскопии (AFM).

Экспериментальная часть

Полиизоцианат (ПИЦ) «Ongronat CR-30-60» с содержанием 30,0–31,5 % вес. NCO-групп и вязкостью 520–680 мПа·с производства Borsodchem Rt (Kazincbarcika, Hungary) использовался в качестве изоцианатной составляющей. Как неорганический компонент применяли жидкое стекло (ЖС) «Sodium silicate Betol 3P» с модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,00 \pm 0,05$ и вязкостью 600 ± 100 мПа·с производства Woellner Silikat GmbH (Ludwigshafen, Deutschland). Как межфазный катализатор для системы ПИЦ/ЖС использовался галогенсодержащий органический фосфат Fyrol PCF производства Akzo Nobel (Duren, Germany). Базовая 3Р система состояла из 42 % вес. ПИЦ, 18 % вес. фосфата и 40 % вес. ЖС.

Для гибридизации описанной выше 3Р системы были выбраны растворенные в стироле (~30 % вес.)

эпоксиакрилаты VE(A) Daron-XP-45-A2 и VE(N) Atlas 590 HV производства DSM Composite Resin AG (Zwollen, Netherlands). Для их сшивания по двойным связям использовались 1,5 % инициатора радикальной полимеризации марки Lucidol CH-50 L (содержание дибензоилпероксида 50 % вес.) и 1,5 % катализатора NL-64-10 (10 % вес. N,N-диэтиланилина) производства Akzo Nobel (Duren, Germany). Последний применяли только для исходных VE и эпоксиакрилат-уретановой (VEUH от англ. vinylester-urethane hybrids) систем.

Исследовались композиции состава VE/3P = 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 и 100/0 % вес. Детальная методика получения всех систем описана в предыдущей публикации [1].

Методы исследования

Информация о морфологии систем была получена методом AFM. Отполированные поверхности образцов эродировали путем бомбардирования ионами Ar^+ [4]. Это проводилось с помощью масс-спектрометра вторичных нейтронов INA-3 производства Leybold, работающего с энергией 500 эВ. Луч фокусировался перпендикулярно к отполированной поверхности образца. Общая доза ионов составляла $1,9 \cdot 10^{18} \text{ Ar}^+ / \text{cm}^2$, что в результате приводило к глубине шероховатости поверхности около 200 нм. Профили поверхностей сканировались с помощью атомно-силового микроскопа Veeco/Digital Instruments в режиме обстукивания (tapping mode) с регистрацией высококонтрастных (топография) и амплитудосоотнесенных (фаза) изображений. Коммерческий силиконовый кронштейн (Pointprobe® NCH) с номинальным радиусом острия менее чем 10 нм производства

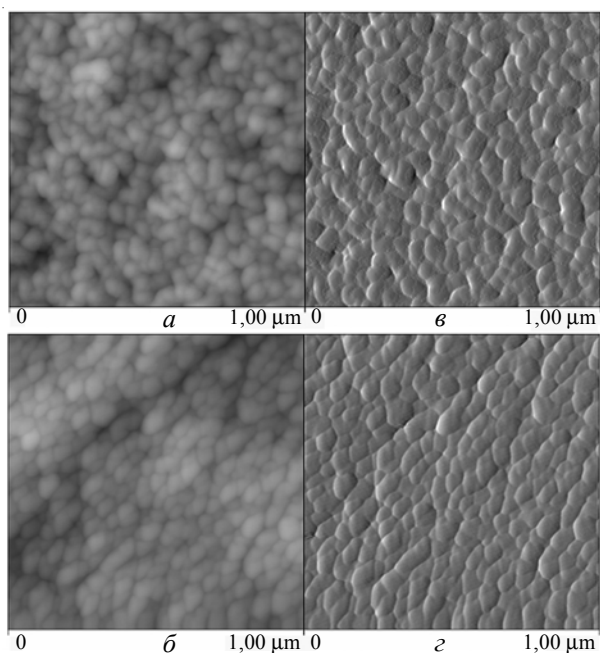


Рис. 1. AFM высококонтрастные (*a*, *б*) и амплитудосоотнесенные (*в*, *г*) изображения для исходных VE(A) (*a*, *в*) и VE(N) (*б*, *г*)

Nanosensors Company (120 μm – длина, 4 μm – толщина, 30 μm – ширина кронштейна; константа упругости 42 Nm^{-1}) использовался при его фундаментальной резонансной частоте около 330 кГц. Скорость развертки (частота сканирования) составляла 0,5 Гц для всех исследуемых образцов. Диапазоны размеров наногетерогенностей определялись на основании видимых образований при помощи измерений с использованием оригинальной компьютерной программы.

Результаты и обсуждение

Как уже описывалось ранее во многих публикациях [5–8], исходным стиролсодержащим VE (рис. 1) характерна так называемая нодулярная двухфазная структура: сферообразные нодулы VE (50–70 нм) диспергированы в поли(эпоксиакрилат-стирольной) матрице. Последняя, очевидно, имеет более низкую сопротивляемость к вытравливанию под действием ионного потока при подготовке образца. При этом для VE(N) характерны менее четкие границы разделения между фазами. Это связано, по-видимому, с более высокой функциональностью VE(N), что приводит к большему количеству сшивок и уменьшает степень гетерогенности системы по сравнению с VE(A).

На рис. 2 приведены снимки для исходных уретан-гибридных композиций VEUN. Как уже описывалось раньше [4], морфология VEUN сильно отличается от исходных VE: нодулы (40–60 нм) имеют большее количество взаимосвязанных доменов, проявляя структуру, подобную привитым взаимопроникающим сеткам (ВПС). Это связано с образованием гибридной сетки посредством дополнительного сшивания за счет реакции NCO групп ПИЦ с вторичными OH группами VE.

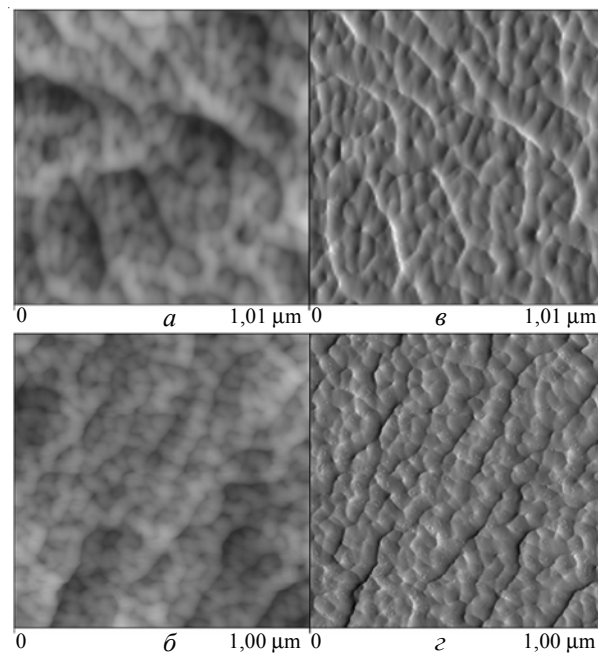


Рис. 2. AFM высококонтрастные (*a*, *б*) и амплитудосоотнесенные (*в*, *г*) изображения для исходных VE(A)UN (*a*, *в*) и VE(N)UN (*б*, *г*)

Хотя, как и в случае VE, морфология соответствующих VEUN систем имеет значительные сходства, существуют также некоторые отличия в степени разделения фаз, распределении и плотности упаковки нодул для гибридных систем различной природы. Если для VE(A)UN характерно существование плотно связанных в результате гибридизации нодул, подобных исходной VE(A) системе, но более рыхлых и, в то же время, четко отделенных структур, то для VE(N)UN доминирующим является образование плотноупакованных взаимосвязанных нодул. Образование большего числа таких доменов для VE(N)UN объясняется как наличием большего числа сшивок, так и более близкой природой новолачного VE с использованным для гибридизации ПИЦ.

Морфология органической матрицы ЗР системы носит абсолютно другой характер. Наблюдается значительная нерегулярность распределения

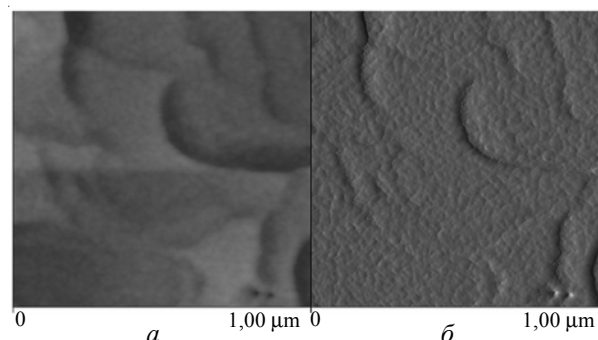


Рис. 3. AFM высококонтрастные (*a*) и амплитудосоотнесенные (*б*) изображения для исходной ЗР системы

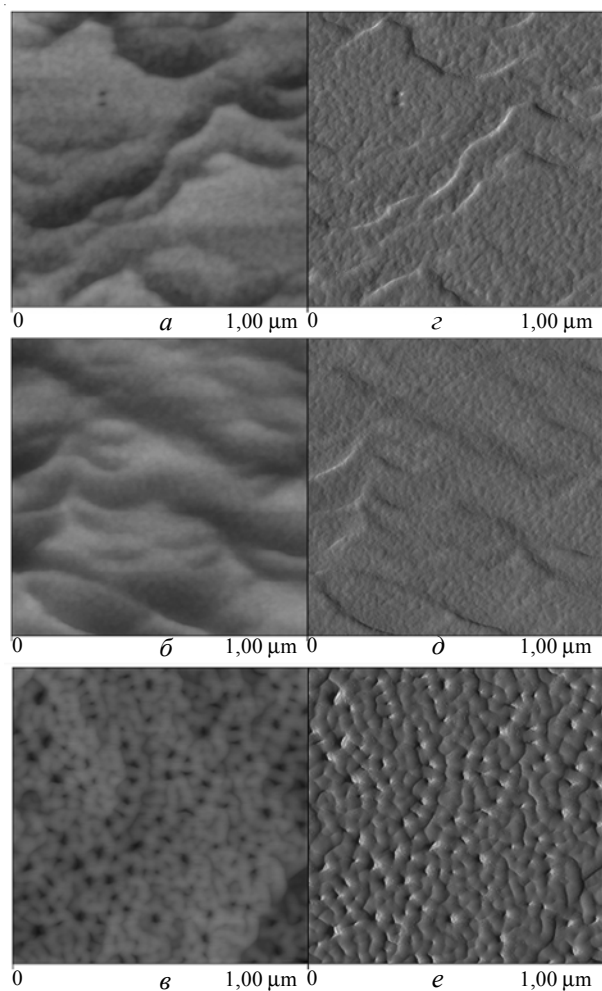


Рис. 4. AFM высококонтрастные (*a, б, в*) и амплитудосоотнесенные (*г, д, е*) изображения для систем VE/3P при соотношении компонентов 25/75 (*a, г*), 50/50 (*б, д*) и 75/25 % вес. (*в, е*)

наногетерогенностей в полимочевинной матрице, что связано с большим количеством конкурентно протекающих реакций при формировании таких систем [1, 2]. При этом размеры основных гетерогенностей органической природы имеют значительно меньшие размеры (10–25 нм), чем в случае VE (рис. 3).

Исследование влияния количества гибридирующего агента на наноморфологию органической матрицы проводилось на примере систем VE(A)/3P 25/75, 50/50 и 75/25 % вес. При введении и увеличении количества VE наблюдается постепенное изменение морфологической картины с характерным увеличением размеров наногетерогенностей при переходе от 3P к VE системе через промежуточные структуры, обусловленные взаимовлиянием обеих исходных систем (рис. 4). При этом системам, содержащим 75 и 50 % вес. 3P (приблизительные размеры гетерогенностей 20–40 и 15–25 нм соответственно), характерна более сходная с исходной 3P системой морфологическая картина. Композиция, содержащая максимальное

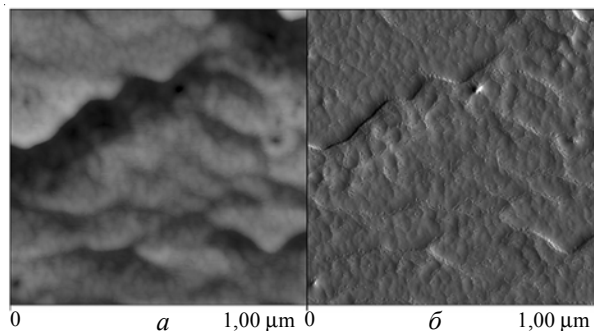


Рис. 5. AFM высококонтрастные (*a*) и амплитудосоотнесенные (*б*) изображения для системы VE(N)/3P при содержании компонентов 25/75 % вес.

количество гибридирующего агента (VE(A)/3P 75/25 % вес.), характеризуется более близким сходством с немодифицированной VE(A) системой. Необходимо отметить, что в этом случае полученная наноструктура матрицы представляет по существу среднее между таковой для VE(A) и VE(A)UH. А именно, более или менее четко разделенные нодулы сосуществуют со значительным количеством связей между ними. Это подтверждает гибридирующую эффективность выбранного модификатора органической составляющей 3P системы.

С другой стороны, значительное снижение размеров наногетерогенностей (приблизительно в 1,5–2,0 раза) в гибридных системах (даже при наименьшем содержании 3P), по сравнению с исходными VE(A) и VE(A)UH, указывает на значительное влияние 3P компонентов на формирование морфологии эпоксиакрилатной микрофазы. Необходимо также подчеркнуть тот факт, что аддитивности вклада VE(A) и 3P в морфологию полученных гибридов в зависимости от состава не наблюдается. Во многих работах, проведенных под руководством Ю.С. Липатова, показано, что в основном наблюдаемый эффект неаддитивности свойств в многокомпонентных системах характерен для таких гибридных фазово-разделенных систем как ВПС и чаще всего связан с особенностями протекания процессов полимеризации и фиксированием различной степени фазового разделения [9–14]. Поэтому на основании полученных данных мы можем предполагать, что при формировании VE/3P гибридов образуются так называемые микросегрегированные гибридные привитые ВПС.

Для сравнения влияния природы VE исследовалась также система состава VE(N)/3P 25/75 % вес. (рис. 5). Как и ожидалось, модификатор новолачного типа приводит к образованию более гомогенной системы с меньшими размерами микрофаз (15–35 нм) по сравнению с VE(A)/3P аналогичного состава.

На основании проведенных исследований можно также утверждать, что на механические параметры, описанные в [1], может влиять не только

микроморфология, степень распределения и величина «дырок-включений», образующихся в процессе формирования полисиликатного ксерогеля, но также наноструктура гетерогенной полимерной матрицы.

Выводы

Проведенный комплекс исследований показал, что использование эпоксиакрилатов различной природы в качестве гибридирующего агента для органической матрицы в составе 3Р системы является эффективным

и приводит к образованию структур, подобных структуре привитых ВПС. При этом использование VE новолачного типа сопровождается образованием более гомогенных систем, по сравнению с бисфенольным VE. В значительной мере это предопределено как более высокой функциональностью VE(N), так и высокой степенью подобия химического строения этого эпоксиакрилата с использованным в работе ПИЦ.

Литература

1. Гришук С., Каргер-Кочиш Й., Кастелла Н. и др. // Вопросы химии и хим технологии. – 2007, № 3 – С.67–74.
2. Erdelyi S., Karger-Kocsis J., Nagy G. // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – **103**, № 2 – P. 853–859.
3. Pat.5622999 USA. Polysilicic Acid /Polyisocyanate Basic Materials, Binding Materials and Foams and Process for Preparing Same / G.Nagy, M.Barothy, M.Menyhart (Венгрия): Polinvent Fejlesztó, Kivitelezés Ertekesítő. – Publ. 22.04/1997.
4. Karger-Kocsis J., Gryshchuk O., Schmitt S. // J. Mater. Sci. – 2003. – **38**, № 3 – P. 413–420.
5. Mortaigne B., Feltz B., Laurens P. // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – **66**, № 9 – P. 1703.
6. Ziaee S, Palmese GR. // J. Polym Sci. Part B: Phys. – 1999. – **37**, № 7. – P. 725–744.
7. Rey L, Duchet J, Galy J et. al. // Polymer. – 2002. – **43**, № 16.– P. 4375–4384.
8. Mosiewicki MA, Schroeder WF, Leite FL et.al. // J. Mater Sci. – 2006. – **41**, № 18. – P. 154–6158.
9. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 160с.
10. Липатов Ю.С. // Механика композит. материалов. – 1983. – № 5. – С. 771–780.
11. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // Polymer. – 1992. – **33**, № 3. – P. 610–618.
12. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В. // Доклады АН УССР. / Сер. Б. – 1988. – № 5. – С. 52–55.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. – Киев: Наук. думка, 1971. – 102с.
14. Липатов Ю. С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В. // Высокомолекуляр. соединения. – 1993. – **35**, № 6. – С. 6521988. – 657.

Поступила в редакцию 29 октября 2007 г.

Гібридизовані полісилікат/поліепоксиакрилат-уретаномочевинні системи. II. Дослідження морфології методом атомної силової мікроскопії

С. Грищук¹, Й. Каргер-Кочиш², Н. Кастеля², О. Грищук¹, В. Шевченко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут композиційних матеріалів, Технологічний Університет Кайзерслаутерна

58, вул. Ервіна-Шредінгера, Кайзерслаутерн, D-67663, Німеччина

Методом атомної силової мікроскопії досліджена морфологія органічної матриці в поліепоксиакрилат-уретаномочевинних гібридних системах, наповнених in situ полісилікатом при різних співвідношеннях компонентів. Встановлено, що гібридизація органічної матриці, природа епоксикарилату і склад композицій істотно впливають на морфологію отриманих систем.

Hybridized polysilicate/poly(vinylester urethane urea)s system. II. Investigation of morphology by atomic force microscopy

S. Gryshchuk¹, J. Karger-Kocsis², N. Kastelya², O. Gryshchuk¹, V. Shevchenko¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

²Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Germany

58, Erwin-Shredinger str., Kaizerslautern, D-67663, Germany

Morphology of organic matrix in poly(vinylester urethane urea)s hybrid system filled in situ with polysilicates for various components ratio was investigated by atomic force microscopy. Hybridization of organic matrix, vinyl ester chemical nature and composition of systems influence essentially on morphology of obtained systems.