

УДК 678.664.668.968.1/9

## В'язкопружні і механічні властивості епоксиретанів на основі епоксидних та аліфатичних циклокарбонатних олігомерів

А.Ю. Філіпович, О.О. Бровко, Л.В. Єрмольчук, В.К. Грищенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Методами ІЧ-спектроскопії і динамічного механічного аналізу (ДМА) вивчали кінетику тверднення та в'язкопружні властивості епоксиретанів сітчастої будови на основі епоксидіанової смоли та біфункціональних олігоциклокарбонатів (ОЦК). Досліджено залежність температури склування і модуля пружності отриманого полімеру від кількості введеного циклокарбонату. Показано, що за певного співвідношення олігомерів у системі відбувається мікрогетерогенний поділ. Аналіз золь-фракції епоксиретанів дає змогу простежити особливості формування системи та порівняти відносний вміст функціональних груп олігомерів. Модифікація епоксидіанового полімеру аліфатичними ОЦК приводить до покращення комплексу його механічних властивостей.*

**Ключові слова:** епоксид, олігоциклокарбонат, динамічний механічний аналіз.

Модифікація епоксидіанових полімерів трифункційним олігоциклокарбонатом (ОЦК) та отримання внаслідок амінолізу циклокарбонатної групи епоксиретанів (ЕУР) розглядалась авторами [1–3]. Було встановлено, що зі збільшенням частки циклокарбонатного олігомеру в композиції ступінь перетворення епоксидних (ЕГ) і циклокарбонатних (ЦК) груп змінюється немонотонно [3]. Показано, що міцність при розриві та адгезійна міцність модифікованих епоксидних систем зростає, що пов'язано з підвищенням ступеня перетворення ЕГ і збільшенням частки гідроксиуретанових фрагментів у структурі полімеру [1,3].

Автори [2] припускали, що ефективними модифікаторами можуть бути біфункціональні ОЦК. Отже метою роботи було оцінити вплив таких модифікаторів на властивості епоксидних сіток, зокрема становило інтерес вивчити в'язкопружні та механічні властивості епоксиретанових систем на основі біфункціональних ОЦК.

Об'єктом дослідження було вибрано епоксидіанову смолу DER-331 (23,2 % ЕГ). Як біфункціональні ОЦК використовували синтезовані нами дициклокарбонат 1,4-бутандіолу (ЦК ДГЕБД, 49,3 % ЦК груп) і дициклокарбонат діетиленгліколю (ЦК ДЕГ-1, 42,5 % ЦК груп) згідно з методикою [2].

Для вивчення в'язкопружної поведінки отриманих зразків використовували метод динамічного механічного аналізу (ДМА) [3]. Модулі пружності та механічних втрат, а також коефіцієнт механічних втрат зразків вимірювали на динамічному механічному аналізаторі

Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в режимі розтягування на частоті 10 Гц у температурному інтервалі від -150 до +150 °С. Швидкість нагрівання становила 2 °С/хв. Температуру склування визначали за положенням максимуму на температурній залежності модуля втрат. Процес тверднення епоксидного та циклокарбонатного олігомерів вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження проводили на приладі "Тензор-37" з Фурь'є перетворенням (фірма «Брукероптик», Німеччина). Визначали інтенсивність смуг поглинання функціональних груп з віднесенням смуг до внутрішнього стандарту – смуги поглинання 2972 см<sup>-1</sup>, характерної для аліфатичних С–Н-зв'язків (метод площин).

Співвідношення золь-гель фракції визначали шляхом екстракції зразків в органічному розчиннику в апараті Сокслета. Як органічний розчинник використовували ацетон. Золь-фракцію аналізували методом ІЧ-спектроскопії для двох режимів тверднення полімерів: режим I – 25 °С/14 діб, режим II – 25 °С/14 діб + 100 °С/5 год. Густина зразків вільних плівок визначали за допомогою методу гідростатичного зважування [4]. Вимірювання проводили у середовищі ізооктану. Точність вимірювання маси приладом становить 0,0001 г. Вміст ЦК груп визначали методом хімічного аналізу згідно з [5].

Становило інтерес дослідити взаємодію синтезованих ОЦК з аліфатичними амінами на прикладі діетилентріаміну (ДЕТА) і оксипропілентріаміну (ОПА, молекулярна маса 440 в.о.). Тверднення ОЦК проводили стехіометричною кількістю ДЕТА і 0,5 стехіометрії

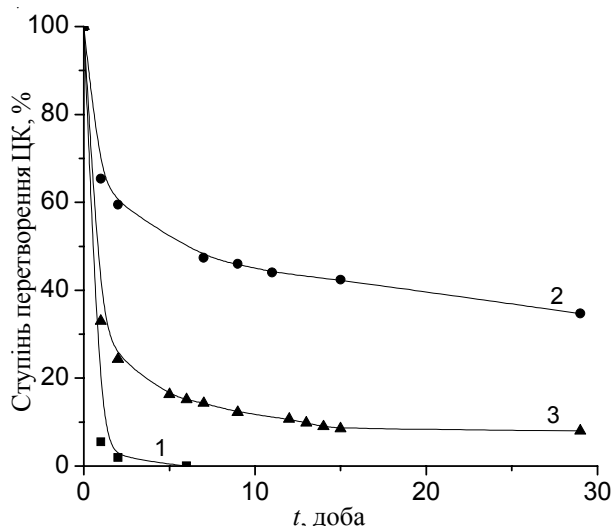


Рис. 1. Кінетичні криві тверднення ОЦК: 1 – ЦК ДЕГ-1+ДЕТА; 2 – ЦК ДЕГ-1+0,5стех.ДЕТА; 3 – ЦК ДГЕБД+ДЕТА

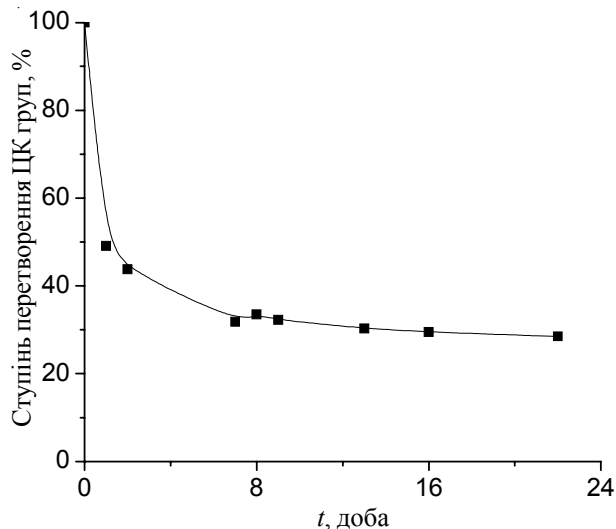


Рис. 2. Кінетична крива тверднення ЦК ДГЕБД з ОПА

ДЕТА. У разі кількості ДЕТА 0,5 стехіометрії через 1 добу реагує 35 % ЦК груп і реакція повільно продовжується впродовж 35 діб. Якщо взаємодіє стехіометрична кількість ДЕТА, то реакція з ЦК ДГЕБД і ЦК ДЕГ-1 відбувається досить швидко (рис. 1). Через 1 добу ступінь перетворення ЦК груп для ЦК ДЕГ-1 становить 94 %, а для ЦК ДГЕБД – 70 %. Відмітимо, що для обох ОЦК гель у системі не утворюється, а продукти реакції являють собою мазеподібні речовини. Зазначимо, що функціональність обох ОЦК менше 2 [6], а ступінь перетворення ЦК груп у реакції з ДЕТА досить високий. Враховуючи наявність у композиції системи уретанових, аміних і гідроксильних груп, для яких характерний розвинений набір водневих зв'язків [7], можна припустити, що в процесі реакції внаслідок підвищеної в'язкості і специфічної взаємодії відбувається формування олігомерних молекул невеликої молекулярної маси, що не утворюють полімерну сітку. У разі використання ОПА взаємодія ОЦК і аміну має уповільнений характер (рис. 2). Ступінь перетворення ( $\alpha_{\text{пр}}$ ) ЦК груп через 1 добу становить 51 %. Після завершення реакції через 14 діб  $\alpha_{\text{пр}}$  сягає 71%, гель у системі також не утворюється.

Отже, отримані за відсутності розчинників ОЦК легко вступають у реакцію з алифатичними амінами, які містять первинну аміногрупу, що знаходиться біля первинного і вторинного атома вуглецю, з утворенням уретанових олігомерів.

Отримані ОЦК були використані для модифікації епоксидного полімеру на основі епоксидіанової смоли DER-331. Суміш олігомерів отвердівали стехіометричною кількістю ДЕТА, в результаті чого утворюються ЕУР системи. Кількість ДЕТА розраховували з урахуванням взаємодії з ЕГ і ЦК групами згідно з даними роботи [8]. За наявності ЦК ДГЕБД спостерігали

зростання швидкості та кінцевого ступеня перетворення ( $\alpha_{\text{пр}}$ ) епоксидних груп, що зумовлене каталітичною дією уретанової і гідроксильної груп [1, 2], яка утворюється при взаємодії ЕГ та аміногрупи (рис. 3, 4). Зі збільшенням вмісту ЦК ДГЕБД зменшується швидкість перетворення ЦК груп. Залежність кінцевої  $\alpha_{\text{пр}}$  ЦК груп від співвідношення олігомерів має складний характер, що є наслідком ряду процесів, які відбуваються при формуванні сітчастого полімеру. Спочатку зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД відбувається зменшення кінцевої  $\alpha_{\text{пр}}$ , потім її зростання і за співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 відбувається практично повне перетворення ЦК груп в уретанові, потім кінцева  $\alpha_{\text{пр}}$  знову зменшується.

При аналізі кінетичних даних перетворення реакційних груп потрібно взяти до уваги наявність декількох

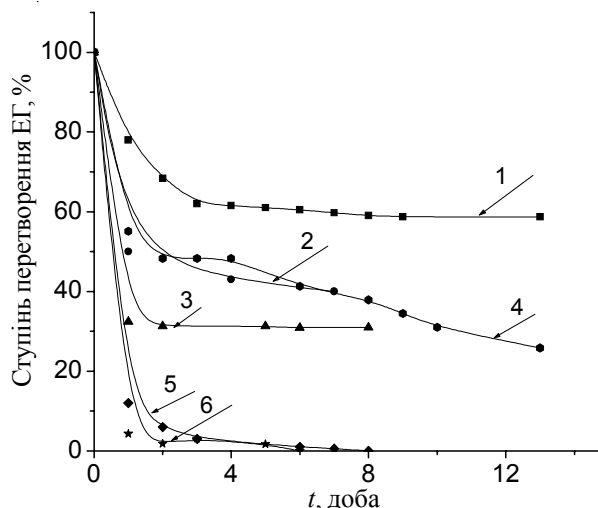


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення ЕГ: 1 – DER-331+ДЕТА; 2 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 90:10+ДЕТА; 3 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20+ДЕТА; 4 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40+ДЕТА; 5 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 40:60+ДЕТА; 6 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 30:70+ДЕТА

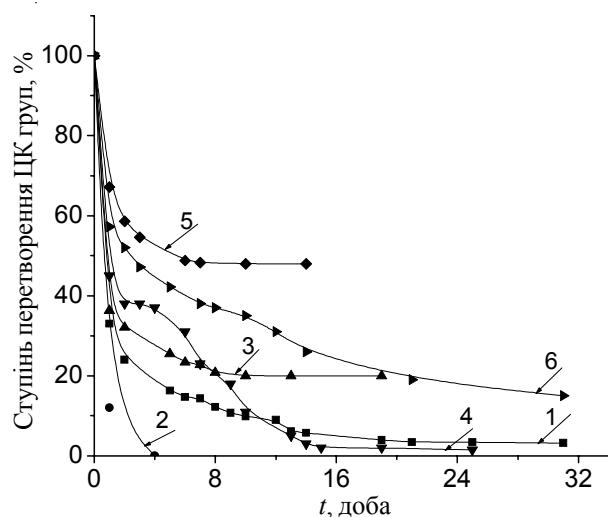


Рис. 4. Кінетичні криві перетворення ЦК груп: 1 – ЦК ДГЕБД+ДЕТА; 2 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 90:10 +ДЕТА; 3 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20 +ДЕТА; 4 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 +ДЕТА; 5 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 40:60 +ДЕТА; 6 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 30:70 +ДЕТА

одночасних процесів: уповільнення амінолізу при збільшенні вмісту ЦК груп [1]; збіднення системи первинними аміногрупами на початковій стадії тверднення внаслідок взаємодії з ОЦК [3]; прискорення взаємодії ЕГ-аміногрупа в результаті каталізу гідроксиуретановими фрагментами [2]; зменшення молекулярної рухливості епоксиполімеру в склоподібному стані при введенні в структуру гідроксиуретанових груп внаслідок додаткової міжмолекулярної взаємодії [8]. Необхідно відзначити, що в разі концентрації понад 40 % ЦК ДГЕБД взаємодія ЦК і аміногрупи триває до 30 дб

(відбуваються незначні зміни в ІЧ-спектрах зразків), що, ймовірно, пов'язано з об'ємністю ЦК групи і уповільненою молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів з функціональними групами в склоподібному стані.

При аналізі хімічних реакцій в склоподібному стані треба враховувати, що локальної (обертальної та коливальної) рухливості функціональних груп достатньо для перебігу хімічних процесів у склоподібному стані, однак, оскільки трансляційна рухливість функціональних груп повністю «заморожена», то в реакціях беруть участь тільки пари сусідніх функціональних груп [9]. Чим сильніше виражений процес самоасоціації функціональних груп, наприклад амініх та уретанових, тим більше процес склування ЕУР системи позначається на кінетиці реакції, і навпаки, у разі інтенсивно вираженого процесу гетероасоціації реагуючих функціональних груп кінетика реакції буде менш чутлива до фізичного стану реакційної системи [10].

Гель-фракція зразків, які тверднули за режимом І і режимом ІІ, знижується зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД (табл. 1, 2).

Аналогічно зменшується температура склування ( $T_{ск}$ ) епоксидциклокарбанатних композицій. Однак для полімеру за співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД від 80:20 до 70:30 спостерігається поява другого піку склування в системі. Цей факт разом з виникненням непрозорості зразків за цього співвідношення олігомерів дають підставу припустити, що відбувається мікрогетерогенний поділ у системі. Ймовірно, в межах сітчастої структури формуються області різного ступеня зшивання, тобто області збагачені молекулярними фрагментами різних олігомерів: епоксидіанового і ОЦК. Далі за співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 система знову стає прозорою і характеризується однією  $T_{ск}$ .

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості композиції (DER-331 + ЦК ДГЕБД) + ДЕТА, які тверднули за режимом І

Ч.ч.	Склад композиції	Руйнівна напруга при розтягненні, МПа	Подовження ( $\epsilon$ ), %	$T_{ск}$ , °C	Гель-фракція, %	Густина ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>
1	DER-331+ ДЕТА	16	0,6	63	97	1,211
2	(90% DER-331+10% ЦК ДГЕБД) +ДЕТА	18,5	3,5	56	98	1,214
3	(80% DER-331+20% ЦК ДГЕБД) + ДЕТА	45,7	7	13 50	95	1,271
4	(70% DER-331+30% ЦК ДГЕБД) + ДЕТА	49,3	11	33 58	94	-
5	(60% DER- 331+40% ЦК ДГЕБД) + ДЕТА	60,8	15	45	92	1,288
6	(50% DER- 331+50% ЦК ДГЕБД) + ДЕТА	13,6	97	-	89	1,238
7	(40% DER-331+60% ЦК ДГЕБД) + ДЕТА	10,4	134	13	78	1,272
8	(30% DER- 331+70% ЦК ДГЕБД)+ДЕТА	1,5	279	-	67	1,241

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості композиції (DER 331 + ЦК ДГЕБД) + ДЕТА, які тверднули за режимом II

Ч.ч.	Склад композиції	Руйнівна напруга при розтягненні, МПа	Подовження ( $\epsilon$ ), %	$T_{ск}$ , °C	Гель-фракція, %	Густина ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	$M_c$
1	ДЕР331+ДЕТА	29,0	3,2	130	94	1,216	450
2	(90%ДЕР331+10% ЦК ДГЕБД)+ДЕТА	41,5	6,3	85	98	1,210	513
3	(80%ДЕР331+20% ЦК ДГЕБД )+ ДЕТА	47,3	6,9	46 94	97	1,212	559
4	(70%ДЕР331+30% ЦК ДГЕБД )+ ДЕТА	44,0	6,3	41 81	97	1,248	985
5	(60%ДЕР331+40% ЦК ДГЕБД )+ ДЕТА	49,3	6,9	41	92	1,254	1577
6	(50%ДЕР331+50% ЦК ДГЕБД )+ ДЕТА	45,0	7,1	35	94	1,259	10458
7	(40%ДЕР331+60% ЦК ДГЕБД )+ ДЕТА	42,0	11,5	21	83	1,297	-
8	(30%ДЕР331+70% ЦК ДГЕБД)+ДЕТА	12,6	190	12	76	1,245	11554

Зазначимо, що для цієї композиції досягається високий ступінь перетворення реакційних груп, тобто дотримуються умови формування найбільш бездефектної полімерної сітки.

Інформацію про структуру полімерної сітки можна отримати з аналізу золь-фракції полімеру. При цьому треба мати на увазі особливості перебігу реакцій при формуванні густозшитих сіток: по-перше, дифузійні труднощі після переходу системи через гелеточку; по-друге, фактично повну відсутність трансляційної рухливості молекул і реакційних груп, «підшитих» до каркасу сітки [9]. Аналіз золь-фракції дає змогу зробити висновки про особливості формування і структуру сітчатого полімеру, що утворюється, з урахуванням побічних реакцій внутрішньомолекулярної циклізації. Доведено [9], що продукти реакцій обриву ланцюга розвитку сітки, у тому числі циклізації, накопичуються в золь-фракції.

Аналіз продуктів золь-фракції проводили за вмістом функціональних груп: епоксидних, циклокарбонатних, гідроксильних, уретанових, ароматичних кілець. Як смуга порівняння обрана валентна смуга С–Н-зв'язку 2930 см<sup>-1</sup>. На підставі аналізу отриманих ІЧ-спектрів побудована залежність відносного вмісту функціональних груп. Для зразків, які тверднули за режимом I, епоксидні групи зафіксовані тільки в золь-фракції зразка (90% DER-331 +10% ЦК ДГЕБД + ДЕТА). За іншого співвідношення олігомерів епоксидні групи в золі відсутні. Зразки композицій зі збільшенням відносного вмісту ЦК груп (аналітична смуга 1800 см<sup>-1</sup>) розташовані в ряду (60% DER-331+40% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) < (90% DER-331+10% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) < (70% DER-331+30% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) < (80% DER-331+20% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) < (40% DER-331+60% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) < (30% DER-331+70% ЦК ДГЕБД+ДЕТА). Для золю

зразка (60% DER-331 +40% ЦК ДГЕБД + ДЕТА) кількість ЦК груп близька до нуля.

За вмістом ароматичних фрагментів у золь-фракції (аналітична смуга 1600 см<sup>-1</sup>) зразки розташовані в ряду (60% DER-331+40% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) > (90% DER-331+10% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) > (70% DER-331+30% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) > (80% DER-331+20% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) > (40% DER-331+60% ЦК ДГЕБД+ДЕТА) > (30% DER-331+70% ЦК ДГЕБД+ДЕТА). За вмістом уретанових груп у золі зразки розташовані в ряду (60% DER-331 +40% ЦК ДГЕБД + ДЕТА) < (90% DER-331 +10% ЦК ДГЕБД + ДЕТА) < (80% DER-331 +20% ЦК ДГЕБД + ДЕТА) < (40% DER-331 +60% ЦК ДГЕБД + ДЕТА) < (70% DER-331 +30% ЦК ДГЕБД + ДЕТА) << (30% DER-331 +70% ЦК ДГЕБД + ДЕТА). Враховуючи збільшення вмісту золь-фракції зі збільшенням частки ОЦК у системі (табл. 1), можна подати її формування таким чином. Спочатку (табл. 1, композиція 2) золь-фракція являє собою, мабуть, суміш вихідної епоксидної смоли з отриманим уретановмісним розгалуженим олігомером з кінцевими епоксидними і ЦК групами. Далі зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД у системі спостерігається зростання вмісту ЦК груп у золі, що корелює зі збільшенням відносної кількості уретанових груп, які з'являються в результаті взаємодії ОЦК–амін. Вміст ароматичних фрагментів максимальний для золю зразка (60% DER-331 +40% ЦК ДГЕБД + ДЕТА). У цій композиції відбувається формування сітки через найбільш розгалужені макромолекули (мінімальна кількість ЦК груп у золі), для яких реалізується високий ступінь перетворення ЕГ і ЦК груп (рис. 3, 4).

Використовуючи експериментальні значення рівноважного модуля пружності ( $E^1$ ), які брали за температури, вищої за температуру склування на 50 °C, і питомої густини зразків, за емпіричними рівняннями [11]

було обчислено значення відносної молекулярної маси відтинків між вузлами зшивання ( $M_c$ ). Результати подані в табл. 2.

Оскільки у випадку твердіння за режимом I через кінетичні ускладнення відбувається гальмування хімічних реакцій функціональних груп і структура полімеру далека від хімічної рівноваги, то вимірювання  $M_c$  зразків вважали недоцільним.

Для зразків, які тверднули за режимом I, спостерігається зростання значення густини полімеру, починаючи зі співвідношення олігомерів DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20. Далі значення густини полімеру ( $\rho$ ) проходять через максимум за співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 і знижуються до значення, що перевищує показник густини немодифікованого полімеру. У випадку зразків, які тверднули за режимом II (табл. 2), починаючи зі співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД = 70:30 має місце зростання  $\rho$ , яке проходить через максимум, а потім знижується до значень, що перевищують показник немодифікованого полімеру. Зростання  $\rho$  супроводжується збільшенням його  $M_c$ , далі за вмісту понад 50 % ЦК ДГЕБД спостерігається ще більш різке зростання  $M_c$  до значень, які характерні для еластичних зразків. Різке зростання  $M_c$  за співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД = 70:30, можливо, пов'язано з мікрогетерогенним поділом у суміші олігомерів, які тверднуть, тобто відбувається певне розпушення матеріалу, про що свідчить зростання  $M_c$ , і що призводить до більш щільної упаковки молекулярних ланцюгів і зростання  $\rho$  полімеру. При цьому треба враховувати дію двох факторів при зміні співвідношення олігомерів: по-перше, відбувається зміна концентрації реакційних груп олігомерів (епоксидних і циклокарбонатних), які мають різну реакційну здатність стосовно первинної аміногрупи, і можливість реакції вторинної аміногрупи за

режимом I тільки з ЕГ; по-друге, загальмованість молекулярної рухливості ланцюгів у процесі твердіння суміші олігомерів.

Особливості формування епоксидциклокарбонатних композицій впливають на їхні фізико-механічні показники (табл. 1, 2). Для композицій, які тверднули за режимом I, по мірі збільшення вмісту ОЦК у системі в цілому збільшується кінцевий ступінь перетворення ЕГ і ЦК груп, і, як наслідок, зростає руйнівна напруга при розтягненні і відносно подовження при розриві (до співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40). За співвідношення олігомерів DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 спостерігається максимальна міцність полімеру. Далі зменшується кінцева  $\alpha_{\text{пр}}$  ЦК групи, збільшується вміст золь-фракції в системі, і, як наслідок, різко зменшується руйнівна напруга при розтягненні і збільшується подовження матеріалу ( $\epsilon$ ). Залежність руйнівної напруги при розтягненні і відносного подовження від співвідношення олігомерів зберігається при термообробці зразків (табл. 2). При термообробці в порівнянні з режимом I, в цілому, підвищується міцність полімеру і зменшується його подовження при розриві (табл. 2). При цьому спостерігається спад гель-фракції полімеру по мірі зростання вмісту ЦК ДГЕБД. Значення  $T_{\text{ск}}$  у випадку як унімодальної, так і бімодальної залежності модуля втраг термооброблених зразків дещо вище, ніж для зразків «холодного» твердіння. Особливо відзначимо істотне зростання  $T_{\text{ск}}$  зразків з вираженою гетерогенністю (співвідношення DER-331:ЦК ДГЕБД від 80:20 до 70:30).

Фізико-механічні властивості епоксидних композицій, модифікованих ЦК ДЕГ-1, подані на рис. 5, 6. Для зразків, які тверднули за режимом I, по мірі зростання вмісту ЦК ДЕГ-1 руйнівна напруга при розтягненні полімеру зростає до максимальних значень (вміст

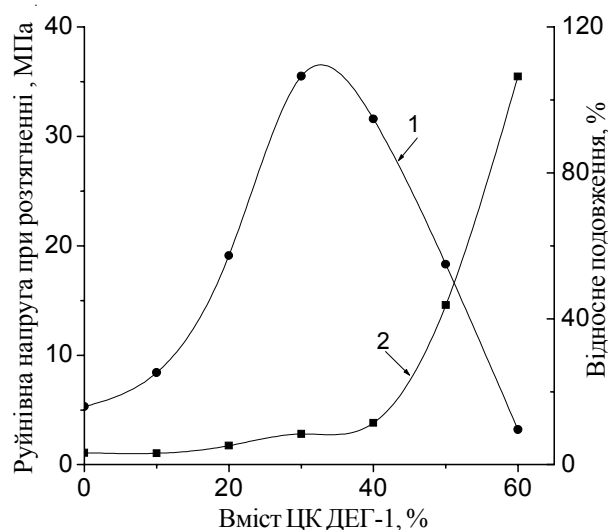


Рис. 5. Фізико-механічні властивості (DER-331 + ЦК ДЕГ-1) + ДЕТА (режим I): 1 – руйнівна напруга при розтягненні; 2 – відносне подовження

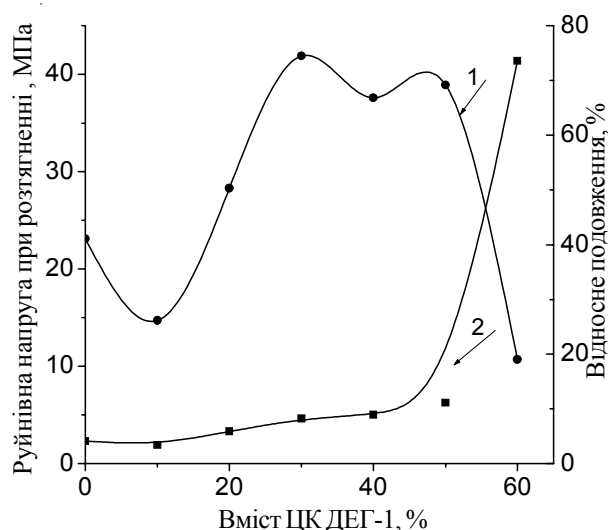


Рис. 6. Фізико-механічні властивості композиції (DER-331 + ЦК ДЕГ-1) + ДЕТА (режим II): 1 – руйнівна напруга при розтягненні; 2 – відносне подовження



ЦК ДЕГ-1 30–40 %), а потім спадає (рис. 5). Спостерігається незначне зростання подовження при розриві за вмісту ЦК ДЕГ-1 до 40 % з подальшим різким збільшенням  $\epsilon$ . Для зразків, які тверднули за режимом II, характерне зростання руйнівної напруги при розтягненні полімеру по мірі збільшення вмісту ЦК ДЕГ-1 до максимальних значень, які спостерігаються в широкому інтервалі концентрацій ЦК ДЕГ-1 від 30 до 50 %, після чого міцність спадає (рис. 6). Значення  $\epsilon$  значно збільшуються за вмісту ЦК ДЕГ-1 понад 50 %.

Порівнюючи зразки композицій, модифікованих ЦК ДЕГ-1 і ЦК ДГЕБД, можна зробити висновок, що за однакового вмісту ОЦК у системі, значення руйнівної напруги при розтягненні і подовження полімеру, модифікованого ЦК ДГЕБД, вищі ніж полімеру, модифікованого ЦК ДЕГ-1.

Отже, в епоксидциклокарбонатних композиціях біфункціональні ОЦК швидко вступають у реакцію з аліфатичними амінами, що містять первинну аміногрупу. Модифікація епоксидної смоли ОЦК приводить до зростання швидкості перетворення та кінцевого ступеня перетворення ЕГ. Зі збільшенням частки ОЦК швидкість перетворення ЦК груп зменшується, а залежність кінцевої  $\alpha_{\text{кр}}$  має складний характер. Максимальний ступінь перетворення ЦК груп характерний для певного співвідношення олігомерів, що пояснюється дією сприятливих кінетичних умов для перетворення

реакційних груп та особливістю формування топології полімеру.

По мірі збільшення частки ОЦК температура склування і гель-фракція зразків знижуються. За певного співвідношення олігомерів у системі відбувається мікрогетерогений поділ. Саме це відрізняє модифіковані біфункційним ОЦК епоксидні системи від раніше досліджених композицій [3], до складу яких входить трифункційний ОЦК.

Аналіз золь-фракції ЕУР дає змогу простежити особливості формування системи та зіставити відносний вміст функціональних груп. Зі збільшенням частки біфункціональних ОЦК  $M_c$  полімеру зростає (особливо різко за співвідношення DER-331:ОЦК більшого, ніж 60:40) до значень, які характерні для еластичних зразків.

По мірі збільшення вмісту ОЦК руйнівна напруга при розтягненні полімеру проходить через максимум, а відносно подовження зразків значно зростає (частка ОЦК більше 40 %).

Отже, введення біфункціональних ОЦК в епоксидну систему може бути ефективним способом, що дає змогу регулювати структуру і властивості сітчастих ЕУР. Використання аліфатичних ОЦК підвищує механічні характеристики системи, що дає можливість реалізувати високу когезійну міцність полімеру, отриманого «холодним» твердненням.

## Література

1. *Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Сидоренко Е.В.* Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. - Казань: КХТИ, 1985. - С. 26-31.
2. *Rokicki G.* // Prog. Polym. Sci. - 2000. - 25. - P. 259-342.
3. *Філіпович А.Ю., Бровко А.А., Баранцова А.В.* // Полімер. журн. - 2010. - 32, № 4. - С. 341-344.
4. *Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Л.: Химия, 1972. - 417 с.
5. *Исакина Н.А., Фихтенгольц В.С., Красикова Н.М.* Методы исследования состава эластомеров. - Л.: Химия, 1974. - С. 77-78.
6. *Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Зайцев Ю.С.* // Композиц. полимер. материалы. -1987. - № 33. - С. 41-47.
7. *Шаповалов Л.Д., Фиговский О.Л., Кудрявцев Б.Б.* // Вопр. химии и хим. технологии. - 2004. - № 1. - С. 231-236.
8. *Строганов В.Ф., Строганов И.В.* // Клеи. Герметики. Технологии. - 2005. - № 7. - С. 12-17.
9. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* // Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. - М.: Наука, 1979. - 248 с.
10. *Rokicki G. Piotrowska A.* // Polymer. - 2002. - 43. - P. 2927-2935.
11. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1987. - 312 с.

Надійшла до редакції 16 липня 2014р.

## **Вязкоупругие и механические свойства эпоксиретанов на основе эпоксидных и алифатических циклокарбонатных олигомеров**

*А.Ю. Филипович, А.А. Бровко, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко*

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

*Методами динамического механического анализа (ДМА) и ИК-спектроскопии изучали кинетику отверждения и вязкоупругие свойства эпоксиретанов сетчатого строения на основе эпоксидиановой смолы и бифункциональных олигоциклокарбонатов (ОЦК). Показана зависимость температуры стеклования и модуля упругости полученного полимера от количества введенного циклокарбоната. При определенном соотношении олигомеров в системе происходит микрогетерогенное разделение. Анализ золь-фракции эпоксиретанов позволяет определить особенности формирования системы и сравнить относительное содержание функциональных групп олигомеров. Модификация эпоксидианового полимера алифатическими ОЦК приводит к повышению комплекса его механических свойств.*

**Ключевые слова:** эпоксид, олигоциклокарбонат, динамический механический анализ.

## **The viscoelastic and mechanical properties of epoxyurethanes obtained by epoxy and aliphatic cyclocarbonate oligomers**

*A. Yu. Filipovich, A. A. Brovko, L. V. Ermolchuk, V. K. Grishchenko*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*Using the methods of dynamic mechanical analysis (DMA) and IR-spectroscopy, it has been studied the kinetics of curing and viscoelasticity properties of epoxyurethane network obtained by epoxydian resin and bifunctional oligocyclocarbonates (OCC). It was investigated the dependence of the glass transition temperature and the modulus of elasticity from the amount of entered cyclocarbonate. It was shown that at certain oligomers ratio it occurred microheterogeneous division in the system. It was possible to determine features of the system formation and compare the relative abundance of functional groups of the oligomers in analysis of the epoxyurethane sol fraction. Aliphatic OCC modification of epoxy polymer improves its mechanical properties.*

**Key words:** epoxide, oligocyclocarbonate, dynamic mechanical analysis.