

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII POLIMERÓW



mgr inż. Julia Łaźniewska

**BADANIA NAD MODYFIKACJĄ ŻYWIC
EPOKSYDOWYCH MONOMERAMI
AKRYLOWYMI**

Praca doktorska

Promotor: dr hab. inż. Józef T. Haponiuk, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2011

Rodzicom,

Siostrze wraz z Rodziną

oraz Tomaszowi

*Składam serdeczne podziękowania
Panu dr hab. inż. Józefowi T. Haponiukowi, prof. nadzw. PG
za pomoc w realizowaniu pracy, cenne wskazówki i życzliwość
oraz
wszystkim pracownikom Katedry Technologii Polimerów
za pomoc i wsparcie podczas powstawania niniejszej pracy*

Spis treści

Streszczenie	6
Lista ważniejszych symboli	7
Wstęp	9
Cel i zakres pracy	12
Rozdział 1. Modyfikacje żywic epoksydowych	14
1.1. Charakterystyka żywic epoksydowych	14
1.2. Modyfikowanie żywic epoksydowych związkami organicznymi	20
1.3. Modyfikowanie żywic epoksydowych związkami nieorganicznymi	28
Rozdział 2. Współprzenikające się sieci polimerowe (IPN) syntezowane na bazie żywic epoksydowych i poliuretanów	31
Rozdział 3. Mechanizm i kinetyka reakcji sieciowania żywic epoksydowych za pomocą amin	40
Rozdział 4. Metodyka przeprowadzonych badań	46
4.1. Charakterystyka stosowanych substratów	47
4.2. Aparatura i techniki badawcze	49
4.2.1. Analiza spektroskopowa w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)	49
4.2.2. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA)	49
4.2.2.1. Obliczanie ciężaru cząsteczkowego odcinków łańcuchów polimerów pomiędzy węzłami sieci	49
4.2.3. Pomiar gęstości	50
4.2.4. Pomiar twardości	50
4.2.5. Pomiar udarowości	50
4.2.6. Pomiar statycznych właściwości mechanicznych przy rozciąganiu	51
4.2.7. Pomiar statycznych właściwości mechanicznych przy zginaniu	51
4.2.8. Wyznaczanie parametrów kinetyki reakcji sieciowania na podstawie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)	51
4.2.8.1. Metody określania kinetyki reakcji sieciowania w warunkach dynamicznych	52
4.3. Proces syntezy kompozycji epoksydowych	55
4.3.1. Synteza układów niezmodyfikowanych żywic epoksydowych – etap I	55
4.3.2. Synteza układów żywic epoksydowych zmodyfikowanych akrylanami - etap II	56
4.3.3. Synteza układów żywic epoksydowych zmodyfikowanych prepolimerem uretanowym - etap III	60
4.3.4. Synteza układów żywic epoksydowych zmodyfikowanych prepolimerem uretanowym oraz akrylanami - etap IV	61
Rozdział 5. Wyniki badań i ich analiza	63
5.1. Badania otrzymanych układów epoksydowych metodą analizy spektroskopowej w podczerwieni	63

5.2.	Twardość oraz udarność otrzymanych układów epoksydowych	68
5.3.	Gęstość otrzymanych układów epoksydowych	75
5.4.	Właściwości mechaniczne otrzymanych układów epoksydowych przy statycznym rozciąganiu	77
5.5.	Właściwości mechaniczne otrzymanych układów epoksydowych przy statycznym zginaniu	85
5.6.	Badania metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych układów epoksydowych	92
5.7.	Analiza przebiegu reakcji sieciowania badanych układów na podstawie różnicowej skaningowej kalorymetrii - (DSC)	102
5.7.1.	Analiza termogramów różnicowej skaningowej kalorymetrii uzyskanych dla układów epoksydowych	102
5.7.2.	Analiza parametrów kinetycznych reakcji sieciowania uzyskanych dla otrzymanych układów epoksydowych	107
5.7.2.1.	Metoda Kissingera	107
5.7.2.2.	Metoda Doyle'a	109
5.7.2.3.	Metoda Ozawy	110
	Podsumowanie	117
	Załączniki	120
	Z-1 Metoda Kissingera	120
	Z-2 Metoda Doyle'a	121
	Z-3 Metoda Ozawy	122
	Bibliografia	124
	Spis rysunków	129
	Spis tablic	131

Streszczenie

Tematem niniejszej pracy doktorskiej jest ukazanie modyfikacji żywic epoksydowych monomerami akrylowymi, w tym celu w części literaturowej opisano dotychczasowe osiągnięcia dotyczące:

- modyfikacji żywic epoksydowych,
- wzajemnego przenikania się sieci polimerowych zsyntetyzowanych z żywic epoksydowych i poliuretanów,
- mechanizmów i kinetyki reakcji sieciowania żywic epoksydowych.

Przedmiotem badań były: synteza, budowa i właściwości związków epoksydowych, opartych na bazie eteru diglicydyłowego bisfenolu A (DGEBA), utwardzanego diaminodifenylometanem (DDM), a modyfikowanego za pomocą metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA) oraz prepolimeru uretanowego (*p*-PU).

Uzyskane wyniki badań zostały zaprezentowane w czterech częściach. Pierwsza część obejmuje metodykę badań oraz opis syntezy układów epoksydowych.

Budowę chemiczną otrzymanych kompozycji potwierdzono poprzez analizę spektroskopową w podczerwieni FT-IR, co zostało zaprezentowane w drugiej części pracy.

Trzecia część obejmuje uzyskane wyniki oraz analizę przeprowadzonych badań statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych układów zrealizowanych poprzez pomiary gęstości, twardości, udarności, wytrzymałości na rozciąganie i zginanie oraz analizę termicznych dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA). Na podstawie uzyskanych wyników z DMTA wyliczono ciężar cząsteczkowy odcinków łańcuchów polimerowych, znajdujących się pomiędzy węzłami sieci przestrzennej usieciowanych żywic epoksydowych.

W czwartej części podjęto próby określenia kinetyki reakcji sieciowania kompozycji epoksydowych przy wykorzystaniu wyników uzyskanych z różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Przeprowadzone badania pozwoliły określić, w jaki sposób właściwości otrzymanych układów i przebieg reakcji ich sieciowania zależą od czterech czynników: stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych E/A , ilości zastosowanego modyfikatora akrylowego, ilości zastosowanego prepolimeru uretanowego oraz ilości zastosowanego modyfikatora akrylowego wraz z prepolimerem uretanowym.

Lista ważniejszych symboli

Symbole łacińskie

A	współczynnik przedwykładniczy w równaniu Arrheniusa
A'	amina
[A' _{1,2}]	stężenie aminy pierwszorzędowej, aminy drugorzędowej
ATBN	kauczuk butadienowo–akrylonitrylowy zakończony grupami aminowymi
BD	butan-1,4-diol
C ₀	stężenie kokatalizatora
CPL	ε–kaprolaktam
CTBA	chlerek benzylotrietyloamoniowy
CTBN	kauczuk butadienowo–akrylonitrylowy zakończony grupami karboksylowymi
DDM	4,4'–diaminodifenylometan
DDS	4,4'–diaminodifenylosulfon
DGEBA	eter diglicydylowy bisfenolu A
DICUP	nadtlenek dikumylu
DMTA	analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
E _a	energia aktywacji
E/A	stosunek stężeń molowych grup epoksydowych do grup aminowych
ECH	epichlorohydryna
EP	żywica epoksydowa
FHPA	akrylan 3–fenoksy–2–hydroksypropanu
FT-IR	analiza spektroskopowa w podczerwieni z transformacją Fouriera
G'	składowa zachowawcza dynamicznego modułu sprężystości przy ścinaniu
G''	składowa stratności dynamicznego modułu sprężystości przy ścinaniu
GMA	glicydyl metyloakrylanu
HEMA	metakrylan 2–hydroksyetylu
HHPA	bezwodnik heksahydroftalowy
HTBN	kauczuk butadienowo–akrylonitrylowy zakończony grupami hydroksylowymi
IPN	współprzenikające się sieci polimerowe
k	stała szybkości reakcji
LE	liczba epoksydowa
m, n	rząd reakcji sieciowania
MADGEBA	metakrylan eteru diglicydylowego bisfenolu A
\overline{M}_c	średni ciężar cząsteczkowy fragmentu struktury łańcucha między węzłami sieci
MDA	metylenodianilina

MDI	4,4'-diizocyjanian difenylometanu
MMA	metyloakrylan metylu
<i>m</i> -PDA	<i>m</i> -fenylenodiamina
NCO	grupa izocyjanianowa
P	praca potrzebna do złamania próbki podczas uderzenia w metodzie Charpy'ego
PAd	poliaddukt
PEO	poli(tlenek etylenu)
PES	poli(eterosulfon)
PET	poli(tereftalan etylenu)
PMMA	poli(metakrylan metylu)
PPO	oligooksypropylenodiol
<i>p</i> -PU	prepolimer uretanowy
PVC	poli(chlorek winylu)
RNH ₂	amina pierwszorzędowa
RR'NH	amina drugorzędowa
RR'R"N	amina trzeciorzędowa
S	pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
t	czas
T	temperatura
TETA	trietylenotetraamina
<i>T_g</i>	temperatura zeszklenia
TGDDM	tetraglicydyldiaminodifenylometan
TMP	trimetanoloopropan
TGPAP	triglicydylo- <i>p</i> -aminofenol
<i>T_p</i>	temperatura określana z ekstremum piku
TDI	diizocyjanian toluilenu
U	udarność
UAR	poli(uretano-akrylan)
V	objętość

Symbole greckie

α	stopień przemiany
β	prędkość ogrzewania w pomiarach DSC
ε_{fM}	wydłużenie względne przy zginaniu
ε_R	wydłużenie względne przy rozciąganiu
ν_e	gęstość usieciowania
ρ	gęstość
σ_{fM}	naprężenie zrywające przy zginaniu
σ_r	naprężenie zrywające przy rozciąganiu
$tg \delta$	tangens kąta stratności

Wstęp

Żywice epoksydowe (EP) to jedne z najbardziej popularnych polimerów termoutwardzalnych. Po raz pierwszy EP zostały zsyntetyzowane w reakcji dianu z epichlorohydryną w 1936 roku przez Castana [1] a od 1946 roku masową produkcją żywic epoksydowych zajęła się firma „CIBA” ze Szwajcarii.

Na skalę przemysłową EP produkuje się dwiema podstawowymi metodami: epoksydowanie za pomocą epichlorohydryny (ECH) związków, zawierających aktywne atomy wodoru lub epoksydowanie związków nienasyconych poprzez bezpośrednie przyłączenie tlenu lub przez przyłączenie chloru i grupy hydroksylowej do wiązania podwójnego oraz dehydrohalogenację [1]÷[3].

Dzięki dużej wytrzymałości mechanicznej, stabilności termicznej, odporności na czynniki chemiczne i atmosferyczne, jak również odporności na działanie wody oraz wysmienitą adhezję do szkła, metali, ceramiki, betonów i polimerów polarnych, EP znalazły szerokie zastosowanie jako materiały powłokowe, kleje, spoiwa do laminatów, tłoczywa czy żywice lane do hermetyzacji układów elektronicznych [1], [4]÷[6].

Różnorodność chemii epoksydów wynika ze znacznej reaktywności grupy epoksydowej (oksiiranowej) w reakcjach przyłączania rozmaitych związków z aktywnym atomem wodoru (alkohole, kwasy, amidy, aminy), z jednoczesnym przeskokiem atomu wodoru do tlenu grupy epoksydowej i utworzeniu grupy hydroksylowej w produkcie przyłączenia [1]÷[5], [7].

Proces utwardzania (sieciowania), przeprowadzany jest w celu nadania żywicy właściwości użytkowych. Reakcja ta zachodzi w wyniku dodania do EP środka sieciującego, czyli utwardzacza, jednakże stosuje się również utwardzanie przez polimeryzację jonową przy użyciu inicjatorów, jest to jednak metoda rzadziej stosowana. Procesowi utwardzania EP towarzyszą zasadnicze zmiany właściwości fizycznych układów żywica–utwardzacz.

Utwardzaczami żywic epoksydowych są związki o rozmaitych właściwościach chemicznych, które w wyniku reakcji chemicznych powodują usieciowanie przestrzenne żywicy, nadając jej cechy kleju, spoiwa lub tworzywa chemoutwardzalnego. Struktura i właściwości tworzywa zależą w dużej mierze od budowy chemicznej utwardzacza. Długość łańcuchów utwardzacza decyduje o sztywności żywicy. Ilość dodanego środka sieciującego powinna być zbliżona do ilości stechiometrycznej lub ustalona doświadczalnie na podstawie badań właściwości tworzywa. Optymalna zawartość utwardzacza zależy nie tylko od jego charakteru, ale również od rodzaju żywicy, dodawanych przyspieszaczy i temperatury prowadzenia procesu utwardzania.

Utwardzacze są związkami wielofunkcyjnymi, które reagują ze względu na swoją budowę w dwojaki sposób. Do pierwszej grupy wymienionych zaliczyć można związki reagu-

jące jedynie z grupami epoksydowymi i są to pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy, di- i poliaminy alifatyczne, aminy aromatyczne, poliaminoamidy, polimerkaptany oraz związki fenolowe, czyli ogólnie, związki zawierające w swej budowie aktywne atomy wodoru. Grupą drugą omawianych związków, reagującą zarówno z grupami epoksydowymi jak i hydroksylowymi, są bezwodniki kwasowe, dzięki czemu żywice utwardzone bezwodnikami pozbawione są naprężeń wewnętrznych oraz związanych z nimi defektów mechanicznych oraz odznaczają się dużą stabilnością termiczną. Do utwardzania żywic epoksydowych stosuje się także utwardzacze niezawierające czynnych atomów wodoru, powodujące polimeryzację jonową: kationową lub anionową. Są to kwasy i zasady typu Lewisa, np. fluorek boru i aminy trzeciorzędowe. Mechanizm polimeryzacji anionowej wobec amin trzeciorzędowych (zasady Lewisa) polega na otwarciu pierścienia epoksydowego z utworzeniem wiązania koordynacyjnego między wolną parą elektronową znajdującą się przy atomie azotu w aminie a atomem węgla grupy epoksydowej, powstały zaś jon powoduje otwarcie kolejnego pierścienia epoksydowego z utworzeniem nowego anionu. Obecność grup hydroksylowych jest niezbędna do zapoczątkowania i przyspieszenia reakcji sieciowania. Zastosowanie kwasów Lewisa, np. fluorku boru, powodują polimeryzację kationową żywic epoksydowych. Polimeryzacja kationowa adduktami fluorku boru polega na dysproporcjonowaniu adduktów fluorku boru z aminami pierwszo- i drugorzędowymi poniżej temperatury dysocjacji. Powstała para jonowa o charakterze soli łatwo inicjuje polimeryzację grup epoksydowych. W wyniku polimeryzacji powstaje jon aktywny w stosunku do następnej grupy epoksydowej [8].

Żywice epoksydowe, utwardzane za pomocą utwardzaczy takich jak: aminy alifatyczne i aromatyczne, bezwodniki kwasowe i żywice nowolakowe, są zwykle w temperaturze pokojowej tworzywami sztywnymi i kruchymi o dużej wytrzymałości na zginanie, ściskanie i rozciąganie, o dużym module sprężystości, ale o bardzo małym wydłużeniu względnym przy zerwaniu i niewielkiej udarowości. W mało elastycznych materiałach powstają naprężenia wewnętrzne, które często są powodem pęknięcia wyrobów [8].

Bogactwo literatury na ten temat dowodzi, że prowadzone są liczne prace nad modyfikacją żywic epoksydowych, mające na celu przede wszystkim optymalizację parametrów przetwarzania i uzyskania określonych właściwości użytkowych [9]÷[11]. Główne cele modyfikacji żywic to: ograniczenie kruchości, polepszenie udarowości i wytrzymałości mechanicznej, poprawa własności cieplnych jak również obniżenie palności.

Środkami dodawanymi podczas reakcji sieciowania, obok takich związków organicznych jak polimery uelastyczniające [12]÷[15], polimery współutwardzające się z EP [16], polimery termoplastyczne [16]÷[18], smoły węglowe i bituminy [19, 20] czy akrylany [21]÷[31], są i związki nieorganiczne nazywane napelniaczami [4, 32, 33], zwykle nie wchodzą one w reakcje chemiczne.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych żywicy epoksydowej w zależności od zastosowanego akrylanu (metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) lub akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA)) jako modyfikatora, w połączeniu z prepolimerem uretanowym (*p*-PU) i sieciowanej *p,p'*-diaminodifenylometanem (DDM).

Tematyka pracy obejmuje również określenie parametrów kinetycznych reakcji sieciowania układów żywica epoksydowa/modyfikator akrylowy/utwardzacz w oparciu o wyniki badań wykonanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Cel i zakres pracy

Celem pracy było otrzymanie i zbadanie nowych, modyfikowanych żywic epoksydowych o zdefiniowanej strukturze chemicznej i fizycznej, charakteryzującej się korzystnymi właściwościami użytkowymi. Do otrzymywania badanych żywic stosowano eter diglicydytowy bisfenolu A (DGEBA) modyfikowany za pomocą:

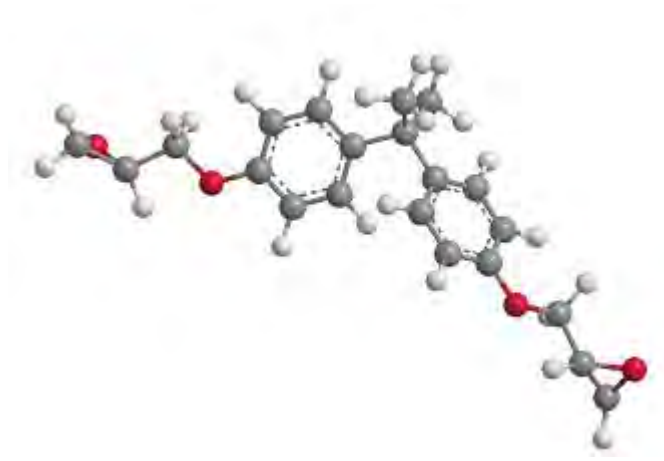
- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA),
- prepolimeru uretanowego (*p*-PU),
- metakrylanu 2-hydroksyetylu w połączeniu z prepolimerem uretanowym,
- akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu w połączeniu z prepolimerem uretanowym.

Zmodyfikowane układy sieciowano za pomocą *p,p'*-diaminodifenylometanu (DDM).

Zakres prac obejmował przeprowadzenie wstępnej syntezy układów żywica epoksydowa/utwardzacz, przy ustalonych stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych (*E/A*), w celu wyboru najbardziej korzystnego ze względu na statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne układu *E/A*.

Efekty modyfikacji żywicy epoksydowej określano wykonując następujące prace:

- analizę spektroskopową w podczerwieni,
- badania wytrzymałościowe przy rozciąganiu, zginaniu, twardości, gęstości oraz uderności bez karbu,
- wykonanie (na podstawie wyników pomiarów metodą DMTA) obliczeń ciężarów cząsteczkowych odcinków łańcuchów układów polimerowych znajdujących się pomiędzy węzłami sieci przestrzennej usieciowanych żywic epoksydowych,
- określenie parametrów kinetycznych reakcji sieciowania zmodyfikowanej żywicy epoksydowej w oparciu o wyniki badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, przeprowadzone w warunkach dynamicznych.



CZEŚĆ LITERATUROWA

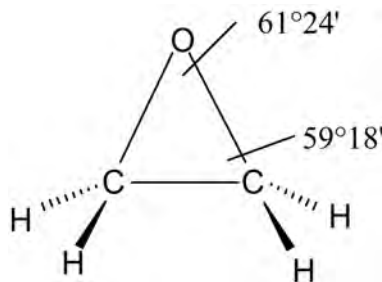
Rozdział 1

Modyfikacje żywic epoksydowych

1.1. Charakterystyka żywic epoksydowych

Żywicę epoksydową to termoutwardzalny polimer, zawierający w swojej strukturze trójczłonowy pierścień - zwany grupą epoksydową lub grupą oksiranową (Rys. 1.1) [1]. Epoksydy, zwane inaczej epoksyalkanami czy epitenkami, są zaliczane w systematyce związków organicznych do eterów.

Znaczenie epoksydów wynika z ich dużej reaktywności, która jest związana z łatwym otwieraniem się silnie naprężonego pierścienia trójczłonowego. Kąty między wiązaniami w pierścieniu, o średniej wartości 60° , są znacznie mniejsze niż kąty między wiązaniami atomu węgla o hybrydyzacji tetraedycznej lub kąty między wiązaniami dwuwartościowego atomu tlenu w eterach o otwartych łańcuchach. Cząsteczki epoksydowe wykazują mniejszą trwałość, wiązania są słabsze niż w zwykłym eterze, ponieważ atomy w pierścieniu oksiranowym nie mogą być rozmieszczone w taki sposób, żeby następowało maksymalne nakładanie się orbitali. Budowa tego układu wyjaśnia dużą podatność na atak czynników nukleofilowych zawierających aktywne atomy wodoru na atom węgla, połączony z jednoczesnym otwarciem pierścienia epoksydowego oraz przeskokiem atomu wodoru do tlenu grupy epoksydowej i utworzeniem grupy hydroksylowej w produkcie końcowym [1, 8].



Rysunek 1.1. Budowa pierścienia epoksydowego [1]

Żywicę epoksydową to związki zawierające w swojej cząsteczce więcej niż jedną grupę epoksydową, które ulegają reakcji utwardzania (tzw. polireakcji), w wyniku której powstają struktury usieciowane, nierozpuszczalne i nietopliwe. Termin żywicę epoksydową, stosuje się do żywic utwardzonych, pomimo że nie zawierają one już w swojej strukturze pierścienia oksiranowego.

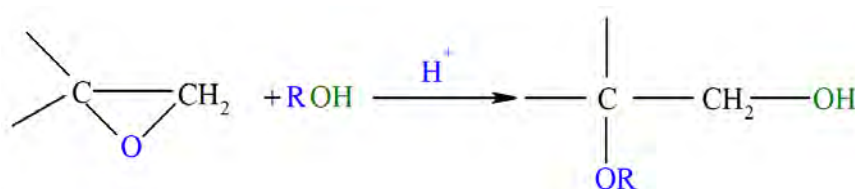
Specyficzna budowa pierścienia epoksydowego powoduje, że ulega on łatwo różnorodnym przekształceniom chemicznym (reakcje przyłączenia, podstawienia, przegrupowania czy polimeryzacji), co umożliwia wielokierunkowe modyfikacje właściwości żywic epoksy-

dowych [34]. Reakcje te są wykorzystywane w procesie sieciowania, destrukcji termicznej czy modyfikacji [8].

Epoksydy nadzwyczaj łatwo ulegają reakcjom katalizowanym przez kwasy (I) i mogą ulegać, w odróżnieniu od alifatycznych eterów, rozszczepieniu pod wpływem zasad (II). Reakcje grupy epoksydowej są znane i dokładnie omówione w literaturze [1, 3]. Grupy epoksydowe ulegają następującym reakcjom chemicznym: przyłączenia (nukleofilowej addycji połączonej z otwarciem pierścienia epoksydowego) (I–VI), podstawienia (VII), przegrupowania (VIII) i polimeryzacji (IX).

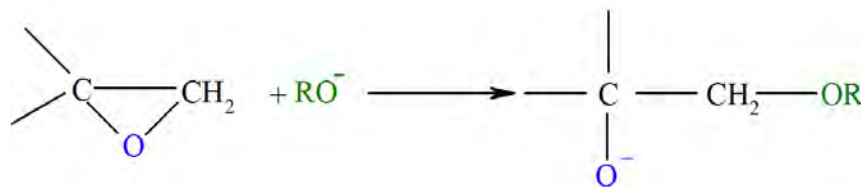
Grupa epoksydowa ze względu na występowanie napiętego pierścienia trójczłonowego podlega reakcjom addycji nukleofilowej. W zależności od środowiska reakcji i użytych reagentów reakcje przyłączania mogą przebiegać według mechanizmu S_N1 w środowisku mocnych kwasów (I) lub S_N2 w środowisku zasadowym (II), obojętnym lub słabo kwaśnym [2].

W środowisku kwasowym cząsteczka nukleofilu przyłącza się do węgla wyższej rzędowości:



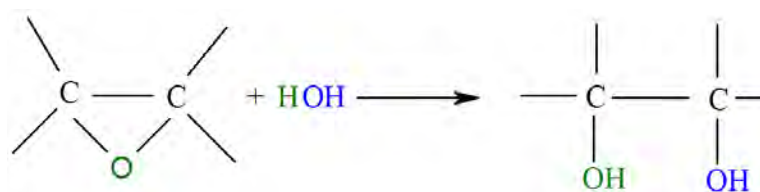
Reakcja w środowisku kwaśnym (I)

W środowisku zasadowym nukleofil przyłącza się do węgla o niższej rzędowości:



Reakcja w środowisku zasadowym (II)

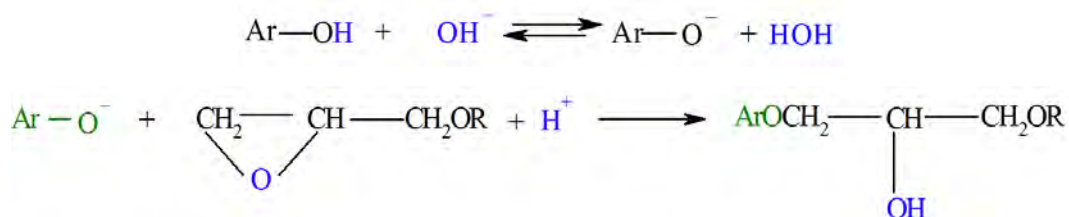
W wyniku reakcji addycji alkoholi do pierścienia oksiranowego powstają etery oraz drugorzędowe grupy alkoholowe. Szybkość reakcji alkoholi z grupą epoksydową zależy od rzędowości alkoholu. Alkohole I-rzędowe najłatwiej przyłączają się do grupy epoksydowej a III-rzędowe najtrudniej. Reakcja przyłączenia wody do grup epoksydowych w żywicach epoksydowych zachodzi w środowisku kwaśnym i w zasadowym. Jest to jedna z ubocznych reakcji podczas syntezy żywic epoksydowych. W wyniku przyłączenia wody powstają ugrupowania α -glikolowe.



Reakcja przyłączenia wody (III)

Z powodu łatwego powstawania anionu fenolanowego, przyłączenie fenoli zachodzi z większą szybkością i w niższych temperaturach niż przyłączenie alkoholi alifatycznych.

Spowodowane jest to tworzeniem anionu fenolanowego. Reakcja katalizowana jest przez zasady, w wyniku czego powstają hydroksyestry aryłowe (przyłączenia anionu fenolanowego do grupy epoksydowej):



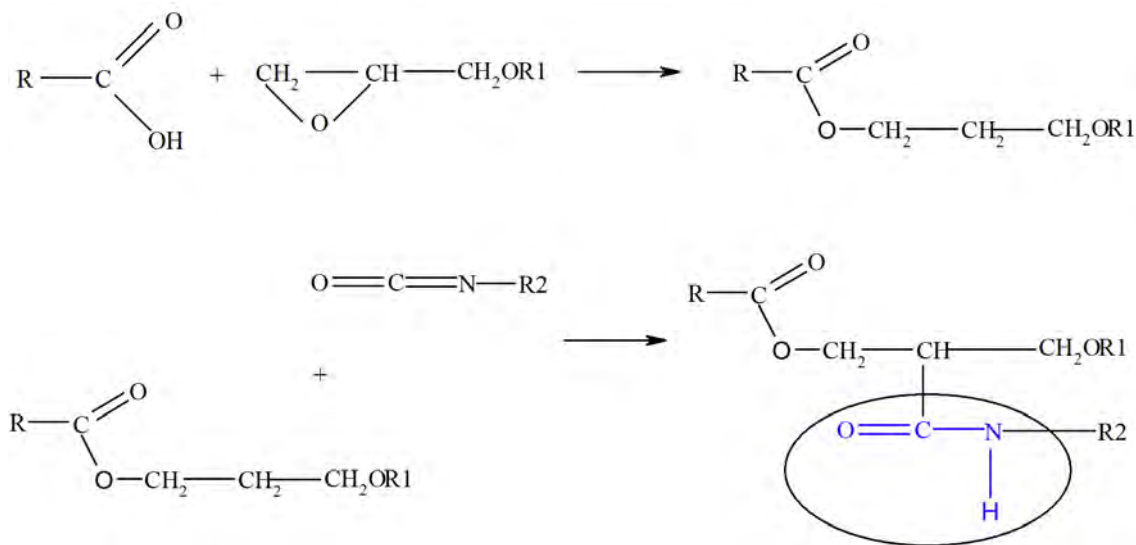
gdzie: R – reszta żywicy epoksydowej; Ar – to grupa aromatyczna

Reakcja katalizowana jest przez zasady, w wyniku czego powstają hydroksyestry aryłowe (IV)

Przyłączenie fenoli do grupy epoksydowej ma duże znaczenie dla syntez żywic epoksydowych, zwłaszcza z dianu-bisfenolu A i epichlorohydryny oraz dla syntez eterów aryłowo-glicydyłowych.

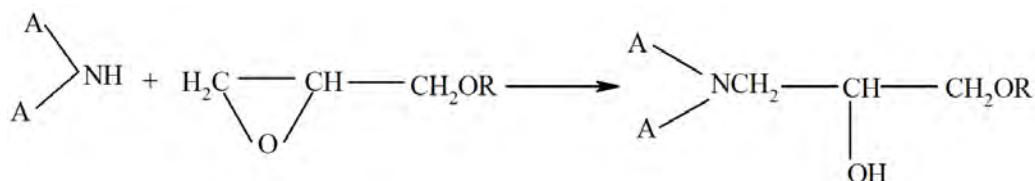
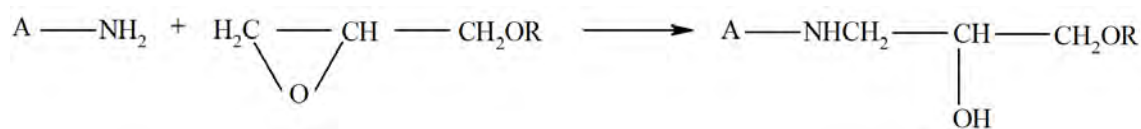
Przyłączanie kwasów karboksylowych do żywicy przebiega w dwóch etapach. Pierwszy etap to addycja kwasów karboksylowych do grupy epoksydowej, natomiast drugi to tworzenie się grup uretanowych.

Pierwszy etap reakcji przebiega podczas utwardzania żywic epoksydowych bezwodnikami kwasowymi, polikwasami karboksylowymi, akrylanami, poliestrami kwasowymi.



Reakcja przyłączania kwasów karboksylowych z utworzeniem grup uretanowych (V)

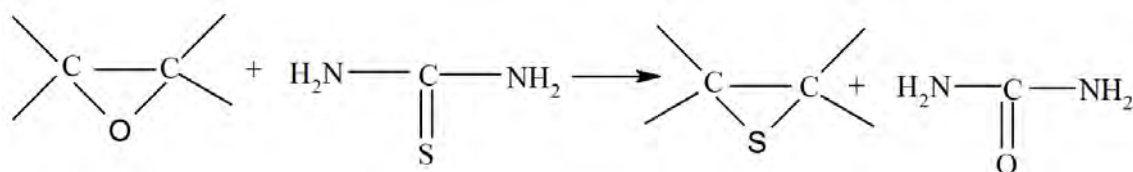
W wyniku przyłączania do grupy epoksydowej amin pierwszo- i drugorzędowych lub amoniaku, tworzą się grupy hydroksylowe oraz drugorzędowe grupy aminowe. Reakcja ta przebiega zgodnie z mechanizmem S_N2 . Jest wykorzystywana podczas utwardzania EP za pomocą polifunkcyjnych amin, aniliny, *m*-fenylenodiaminy, *p,p'*-diaminodifenylometanu.



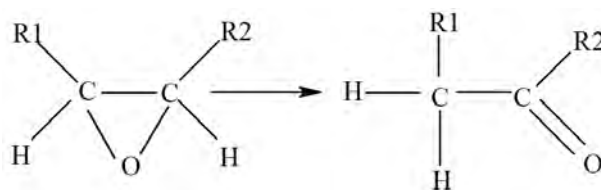
Schematy reakcji przyłączania amin do grupy epoksydowej (VI)

Do grupy epoksydowej przyłączają się również grupy uretanowe, amidowe, mocznikowe (zastosowanie w syntezie żywic), siarkowodór i merkaptany, halogenowodory, związki karbonylowe (aldehydy i ketony), acetylen, wodorotlenki alkilowe, węglowodory aromatyczne, chlorki allilowe i aryłowe, chlorosilany, trichlorek fosforu, fosgen.

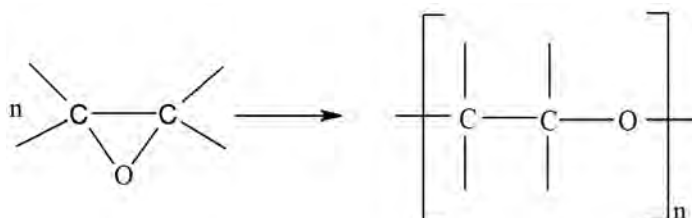
Pierścień oksiranowy ulega też innym reakcjom. Poniżej przedstawione są przykłady reakcji podstawienia do pierścienia epoksydowego (VII), przegrupowania (VIII) oraz polimeryzacji (IX).



Reakcja podstawienia (VII)



Reakcja przegrupowania (VIII)



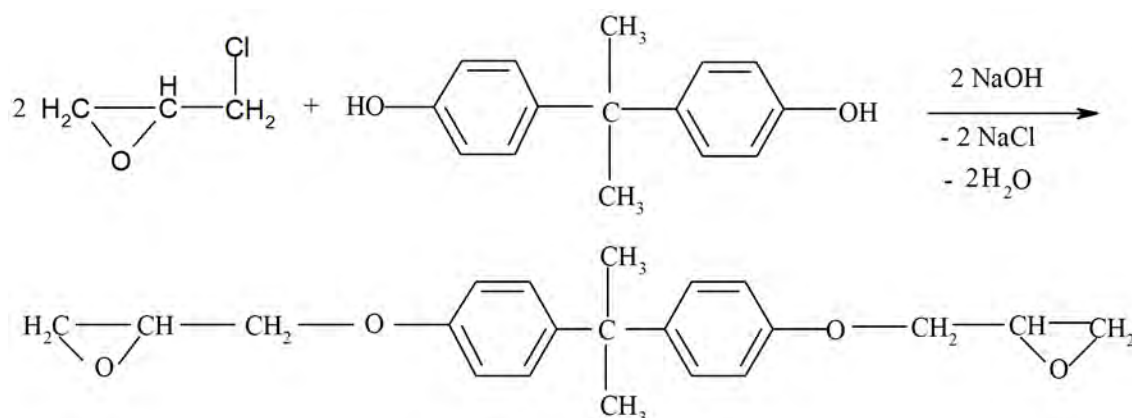
Schemat reakcji polimeryzacji (IX)

Przedstawione reakcje mają charakter jonowy. Powodują otwarcie pierścienia epoksydowego. Zachodzą w procesach utwardzania, modyfikacji żywic lub rozkładu termicznego [1, 3, 34, 35].

EP mogą stanowić grupę niskocząsteczkowych związków chemicznych, np. żywice cykloalifatyczne, bądź związków o budowie polimerycznej, np. dianowe żywice epoksydowe czy żywice epoksydowonowolakowe.

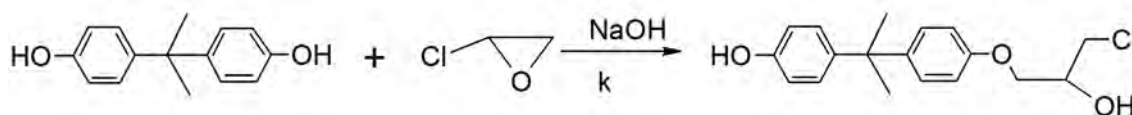
Żywice epoksydowe na bazie dianu (bisfenolu A), czyli 2,2-*bis*(*p*-hydroksyfenylo)propanu, należą do najważniejszych i najszerszej stosowanych żywic epoksydowych.

Przemysłowe metody otrzymywania dianowych żywic epoksydowych polegają na dwuetapowym procesie, w którym reagują ze sobą epichlorohydryna i bisfenol A w środowisku alkalicznym (X) [36].



Ogólna reakcja otrzymywania żywicy epoksydowej z epichlorohydryny czyli 1,2-epoksy-3-chloropropanu z 2,2-*bis*(*p*-hydroksyfenylo)propanu (X)

Pierwszy etap to przyłączenie grup epichlorohydryny, użytej w nadmiarze, do grup hydroksylowych dianu przy udziale katalitycznych ilości NaOH (XI). Nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się ze środowiska reakcji w postaci azeotropu i po procesie regeneracji zwraca do środowiska reakcji.



Reakcja przyłączenia grup epichlorohydryny do grup hydroksylowych dianu przy udziale katalitycznych ilości NaOH (XI)

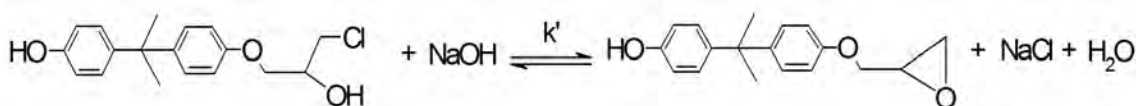
W celu otrzymania żywic o małym ciężarze cząsteczkowym prowadzone były badania przez zespół Króla [37]. Jako katalizatorów w zastępstwie NaOH zastosowano meta-krzemian sodu i chlorek benzylotrietyloamoniowy (CTBA), co pozwoliło na zwiększenie wydajności reakcji, a co ważniejsze, otrzymano produkt o większej wartości liczby epoksydowej (*LE*) i o mniejszej zawartości grup hydroksylowych. W literaturze opisane są metody otrzymywania małowcząsteczkowych EP przy udziale chlorku metylenu lub butan-2-olu jako rozpuszczalnika organicznego z równoczesnym użyciem czwartorzędowych soli amoniowych, fosfonowych czy sulfonowych.

Nowe zastosowania żywic zmuszają do podjęcia prac nad produkcją związków małowcząsteczkowych [37]÷[39], które polegają na zmniejszeniu zawartości pochodnych α -glikolowych fenoli, wprowadzaniu nietoksycznych antypirenow fosforanowych, związanych z matrycą,

czy syntetyzowaniu kompozycji polimerowych z udziałem arylianów, akrylanów, silikonów [35, 40, 41].

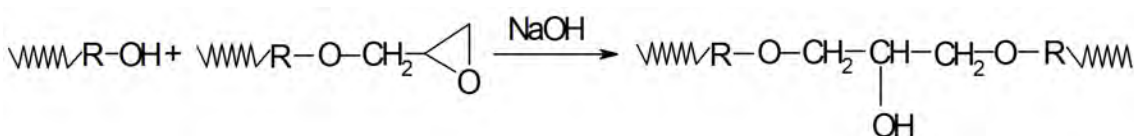
Zespół Króla [7] prowadził badania nad optymalizacją procesu syntezy małych cząsteczkowych żywic epoksydowych. Badacze stwierdzili, że w celu otrzymania żywic epoksydowych o optymalnej zawartości reszt eteru diglicydyłowego bisfenolu A powyżej 74%, przy jak najmniejszej ilości α -glikoli (do 0,2%), reakcję addycji epichlorohydryny z bisfenolem A należy prowadzić w temperaturze 80°C, a reakcje kondensacji w 52°C. Etap pierwszy, czyli reakcja przyłączenia grup epichlorohydryny do grup hydroksylowych bisfenolu A, katalizowano wobec NaOH o stężeniu 40% wagowych [7]. Nadmiar ECH stosuje się w celu otrzymania, jako produktu końcowego, związku zawierającego jak najwięcej eteru diglicydyłowego bisfenolu A.

W drugim etapie, etery chlorohydrynowe poddaje się reakcji dehydrohalogenacji ze stechiometryczną ilością NaOH - w wyniku czego powstają etery diglicydyłowe bisfenolu A (XII).

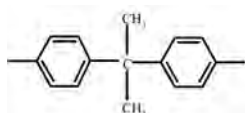


Reakcja powstawania eteru diglicydyłowego bisfenolu A (XII)

Schematycznie reakcję wzrostu łańcucha [8] przedstawia się w sposób następujący (XIII), a strukturę żywicy epoksydowej prezentuje wzór (XV):

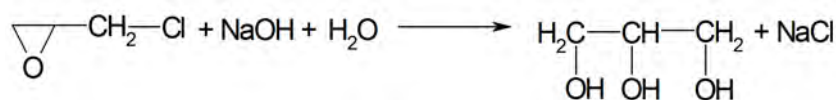


Schemat wzrostu łańcucha (XIII)



gdzie R to reszta dianu:

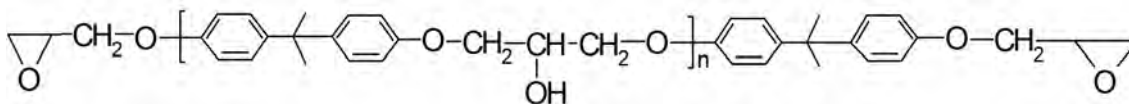
Dodatkowo epichlorohydryna ulega procesowi alkalicznej hydrolizy według schematu (XIV):



Alkaliczna hydroliza epichlorohydryny (XIV)

Reakcja addycji (XI) jest reakcją silnie egzotermiczną, ciepło tej reakcji wynosi 74,4 kJ/mol. W przeciwieństwie do reakcji dehydrohalogenacji (XII), reakcja addycji jest nieodwracalna i katalizowana przez małe ilości NaOH. Stosunek stałej szybkości reakcji addycji (k) do stałej szybkości reakcji dehydrohalogenacji (k') zależy od sposobu wprowadzenia NaOH do reakcji. Zaobserwowano, że jeśli na początku reakcji wprowadza się całą stechiometryczną ilość NaOH, to w przewadze powstają etery glicydyłowe, nie tworzą się

natomiast etery chlorohydrynowe. Inaczej przebiegają reakcje w warunkach stopniowego dodawania NaOH, wówczas dominuje tworzenie się eterów chlorohydrynowych [39].



Struktura żywicy epoksydowej (n - oznacza liczbę segmentów polimerowych) (XV)

W celu usunięcia NaCl i innych produktów ubocznych, rozpuszczalnych w wodzie, całość płucze się wodą zmieszaną z toluenem, do warstwy wodnej przechodzą wspomniane produkty, końcowym etapem jest oddestylowanie rozpuszczalnika.

Ciężar cząsteczkowy żywicy uwarunkowany jest molowym stosunkiem epichlorohydryny (ECH) do bisfenolu A. Wraz ze zmniejszeniem nadmiaru epichlorohydryny wobec dianu następuje wzrost ciężaru cząsteczkowego żywicy przy jednoczesnym spadku zawartości grup epoksydowych. Ciężar cząsteczkowy żywic epoksydowych, najczęściej stosowanych w przemyśle, wynosi ok. 30000 [36].

Łatwość, z jaką EP dają się sieciować zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej, czyni je dobrymi materiałami użytkowymi.

Żywice epoksydowe usieciowane w reakcji z utwardzaczami stają się nietopliwe i nierozpuszczalne, a także odporne na działanie kwasów i zasad [16]. Czas sieciowania jest różny i zależy od rodzaju żywicy i stosowanego utwardzacza [1], jak również od ich wzajemnego stosunku masowego [8]. W miarę wzrostu ilości środka sieciującego, następuje wzrost szybkości reakcji sieciowania, przy czym jednocześnie wydziela się znacznie większa ilość ciepła [42], co może skutkować obniżeniem wytrzymałości mechanicznej [16]. Utwardzona żywica, oprócz posiadania szeregu zalet, jest jednocześnie dość krucha, charakteryzuje się niewielkim wydłużeniem względnym przy zerwaniu czy też małą udarnością, toteż w celu polepszenia tych właściwości, bądź nadania nowych, do jej struktury wprowadza się różnego rodzaju modyfikatory i napelniacze [1].

1.2. Modyfikowanie żywic epoksydowych związkami organicznymi

Żywice epoksydowe ze względu na swoją budowę mogą ulegać modyfikacjom różnymi organicznymi związkami chemicznymi. W przemyśle, w zależności od pożądanych właściwości, stosuje się różne modyfikatory. W celu polepszenia odporności chemicznej żywic epoksydowych na działanie wody używa się żywic fenolowo–formaldehydowe [43]. Żywice furfurylowo–acetonowe i żywice furfurylowo–ketonowe dodaje się do EP w celu zwiększenia odporności na kwasy – zwłaszcza na kwas fluorowodorowy oraz zmniejszenia lepkości. Zastosowanie żywic mocznikowo–formaldehydowych jako modyfikatora EP powoduje poprawę twardości i odporności na działanie rozpuszczalników. Elastyczność niezmodyfikowanych żywic epoksydowych podwyższa się poprzez zastosowanie między innymi poliesterów [44]÷[46], polibezwodników [47], czy poli(siarczków alkilenowych) [48], oraz żywic silikonowych [49]÷[51], smół, asfaltów i bituminów [19, 20]. Takie modyfikatory, jak żywice fenolowo–formaldehydowe [43] czy silikonowe [51], powodują wzrost odporności na długotrwałe starzenie termiczne, natomiast zastosowanie kopolimerów akrylowych poprawia odporność na starzenie atmosferyczne. Dodatek polibezwodników [47] wpływa na lepsze

właściwości dielektryczne, żywic nowolakowych [52] na właściwości zarówno elektryczne, jak i termiczne, a poliuretanów [21]÷[31], [53]÷[70] na właściwości mechaniczne. Polimerami stosowanymi do modyfikacji żywic epoksydowych, w celu zwiększenia odporności na kruche pękanie są w głównej mierze termoplasty: małowcząsteczkowe, ciekłe kopolimery butadienowo–akrylonitrylowe zakończone reaktywnymi grupami karboksylowymi lub aminowymi [12]÷[15], polieterosulfony [17, 71], poliwęglany [72], polieteroimid [73, 74] polimery siloksanowe [75, 76] i poli(chlorek winylu) [16]. Uelastycznianie żywic epoksydowych polega na wbudowywaniu do układu związków chemicznych, zawierających w cząsteczce długie łańcuchy alifatyczne lub wiązanie eterowe. Stosowanie polisiarczków, jako związków uelastyczniających, powoduje zwiększenie elastyczności proporcjonalnie do zawartości polisiarczków, przy czym dla tak badanego układu zmniejsza się twardość i wytrzymałość na rozciąganie. Zastosowanie polisiarczków w ilości 300 jednostek wagowych na 100 jednostek wagowych żywicy, powoduje uzyskanie odlewów o bardzo dużej elastyczności, przypominających miękką gumę. Dodatkową cechą jest zmniejszenie lepkości kompozytu.

Do poprawy sztywności i wytrzymałości żywic epoksydowych, oprócz powszechnie stosowanych ciekłych kauczuków polibutadienowo–akrylonitrylowych (CTBN), stosuje się ciekłe karbofunkcyjne polisiloksany z końcowymi grupami amino-, hydrokso-, czy karboksylowymi. Dzięki ich udziałowi usieciowana żywica epoksydowa wykazuje znacznie mniejszą kruchość, małą chłonność wody i dużo lepszą stabilność termooksydacyjną. Migracja łańcuchów polisiloksanowych na powierzchnię materiału powoduje dodatkowo powstanie gładkiej, giętkiej powłoki, niezwilżalnej wodą o bardzo dobrych cechach frykcyjnych [77].

Zastosowanie kauczuków w modyfikacji żywic epoksydowych poprawia udarność i odporność na kruche pękanie, przy czym, użycie zbyt dużej ilości kauczuków powoduje powstawanie ich aglomeratów, co wpływa niekorzystnie na parametry mechaniczne modyfikowanej żywicy [39]. Kompozycje składające się z poli(chlorku winylu) i EP charakteryzują się dobrą elastycznością. W zależności od ilości dodanego PCV można otrzymać gęste pasty, które po utwardzeniu mają postać jednorodnego odlewu o właściwościach samogasnących [16].

Do żywic epoksydowych dodaje się często związki obniżające ich palność, np. polimery krzemorganiczne. Zastosowanie żywic krzemorganicznych z żywicami epoksydowymi w obecności *bis*(4-aminofenylo)–fenylofosforanu powoduje dwukrotny wzrost termoodporności badanych kompozycji epoksydowo–silikonowych [51].

Jedną z najczęściej stosowanych modyfikacji, mających na celu poprawę właściwości termicznych kompozycji epoksydowych, jest wprowadzanie do układu termoplastów zawierających dużą zawartość struktur aromatycznych, np. poli(eterosulfonów) lub poli(eteroimidów) [17, 18]. Wymienione tworzywa cechują się wysokimi temperaturami zeszklenia, przekraczającymi 200⁰C, co powoduje podwyższenie odporności termicznej przy jednoczesnym zachowaniu właściwości mechanicznych charakteryzujących żywice.

Prowadzono badania nad poprawą własności EP przy pomocy oligomerycznych i polimerycznych modyfikatorów: kauczuków butadienowo–akrylonitrylowych zakończonych grupami aminowymi (ATBN) [12, 78, 79] i karboksylowymi (CTBN) [78, 80].

W pracy Chikhi i współpracowników [12] nad zwiększeniem odporności EP na kruche pękanie, badano wpływ dodatku ciekłego reaktywnego kauczuku, – kopolimeru butadienu

i akrylonitrylu, zakończonego reaktywnymi grupami aminowymi (ATBN). Kompozycję epoksydową z tym modyfikatorem sieciowano utwardzaczem poliaminoimidazolinowym. Zastosowanie opisanego modyfikatora wpłynęło na skrócenie czasu i obniżenie temperatury żelowania, skróceniu uległy także czas i temperatury utwardzania w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Zaobserwowano obniżenie temperatury zeszklenia T_g następujące ze wzrostem ilości dodanego ATBN, co tłumaczy się większą ilością elastycznych łańcuchów kauczuku, wbudowanych w sztywną sieć żywicy. Wzrost ilości ATBN do poziomu 12,5% wagowych pociągał za sobą wzrost wytrzymałości na rozciąganie przy jednoczesnym wzroście wydłużenia przy zerwaniu. Obecność elastycznego kauczuku w postaci drobin w sztywnej matrycy epoksydowej powoduje zwiększenie odporności na kruche pękanie w porównaniu z żywicą niemodyfikowaną. Elastyczne drobiny kauczuku absorbują energię uderzenia, a także hamują pogłębianie się mikropęknięć. Pojawienie się pozytywnego wpływu na wytrzymałość występuje dopiero po przekroczeniu progowego poziomu zawartości ATBN w kompozycji. Zastosowanie zbyt dużej ilości ATBN prowadzi do powstania niezwiązanych wiązań chemicznych aglomeratów kauczuku w matrycy epoksydowej, a przez to, do pogorszenia właściwości mechanicznych.

Ramos i inni [80], w celu poprawy udarności EP na bazie eteru diglicydyłowego bisfenolu A, zastosowali kopolimery butadienowo–akrylonitrylowe, CTBN oraz HTBN jako modyfikatory. Związki te zawierają reaktywne grupy końcowe, odpowiednio karboksylowe i hydroksylowe. Elastomer HTBN został dodatkowo zmodyfikowany za pomocą TDI, tworząc układ TDI–HTBN–TDI. Reakcja ta została przeprowadzona w celu wprowadzenia do żywicy epoksydowej grup NCO, które w reakcji z EP utworzyły pierścienie oksazolidonowe. Kompozycja epoksydowa, składająca się z eteru diglicydyłowego bisfenolu A i piperidyny, która została zastosowana jako środek sieciujący, była modyfikowana reaktywnymi elastomerami w obecności odpowiednich katalizatorów, to jest dla układu DGEBA–CTBN była to trifenylofosfina, podczas gdy dla reakcji pomiędzy TDI–HTBN–TDI a epoksydem jako katalizator zastosowany został jodek tetrabutylamonu. Badania udarności otrzymanych kompozycji wykazały, że wzrost zawartości CTBN wpływa na poprawę udarności – dla zawartości 5% wagowych udarność wynosiła 180 J/m² natomiast dla 20% wagowych około 240 J/m². Dla próbek modyfikowanych HTBN zaobserwowano podobną zależność, przy czym dla zawartości HTBN powyżej 3% wagowych następowało pogorszenie wyników, udarność dla 2% wagowych wynosiła około 470 J/m², natomiast dla 8% wagowych około 250 J/m². Podobne spostrzeżenia wykazały badania prowadzone przez Chikhi i współpracowników [12]. Zaobserwowano, że zastosowanie zbyt dużej ilości elastomeru wpływa niekorzystnie na właściwości otrzymanych układów.

Morfologia wzmocnionych sieci zależy od temperatury procesu i zawartości modyfikatora. Użycie większych ilości CTBN (>18% wagowych) powoduje zmniejszenie T_g i obniżenie modułu sprężystości. Mieszanina żywicy i środka sieciującego wykazuje jedną fazę w pierwszym etapie sieciowania. Wraz ze wzrostem czasu sieciowania powstaje struktura dwufazowa. Przy niskiej temperaturze sieciowania (<100°C) otrzymuje się jasne, dwufazowe materiały. Powyżej 120°C zaobserwowano brak rozdzielienia faz. Przy użyciu ATBN w ilości powyżej 20% wagowych zaobserwowano odwrócenie faz i większą gęstość polimeru.

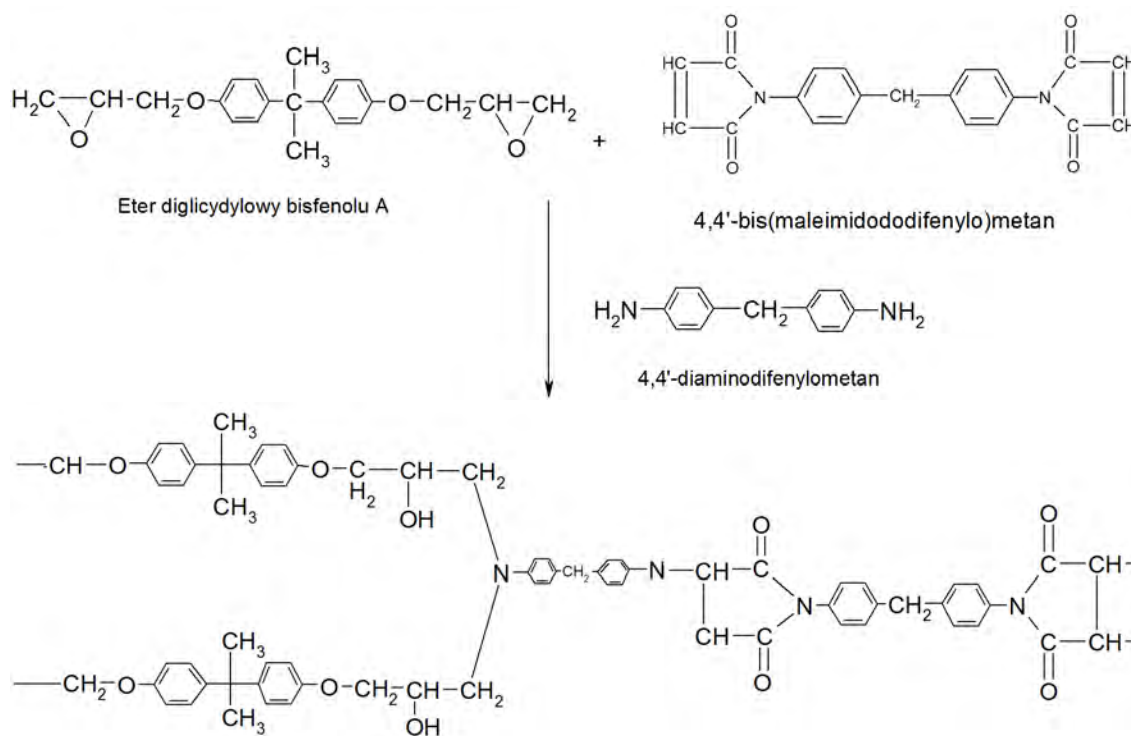
CTBN i ATBN wzmacniają żywice, zwiększając ich wytrzymałość mechaniczną.

Jednak EP modyfikowane tymi kopolimerami ulegają degradacji pod wpływem utleniających warunków otoczenia i wysokich temperatur. Obecność podwójnych wiązań powoduje, że ulegają one szybkiemu utlenieniu, co wiąże się z utratą elastyczności otrzymanych związków [79].

Podjęto próby modyfikacji DGEBA za pomocą kauczuku otrzymanego z recyklingu opon samochodowych oraz kauczuku ciekłego. Stwierdzono, że najlepszą poprawę właściwości mechanicznych wykazują próby modyfikowane ciekłym kauczukiem, tłumacząc ten fakt tworzeniem się dwóch różnych postaci morfologicznych. Obok okrągłych kauczukowatych domen zaobserwowano obszary ulegające deformacji plastycznej [78].

Gawdzik [81] prowadziła badania z wykorzystaniem 4,4'-*bis*(maleimidodifenylo)metanu jako modyfikatora kompozycji epoksydowych uzyskanych na bazie Epidianu 5 i Epidianu 6. Cechą charakterystyczną tego modyfikatora jest jego wysoka temperatura zeszklenia T_g , która przekracza 300°C. Gęstość usieciowania otrzymanych układów była większa w porównaniu z kompozycjami bez modyfikatora. Fakt ten został wytłumaczony tym, że przy użyciu 4,4'-diaminodifenylometanu jako środka utwardzającego, zarówno żywice epoksydowe jak i bismaleimidy tworzą produkty usieciowane (Rys. 1.2).

Badania utwardzonych kompozycji pozwalają wysnuć wniosek stwierdzający, że wzrost gęstości usieciowania przyczynił się także do poprawy właściwości mechanicznych, wzrostu twardości przy jednoczesnym zmniejszeniu udarności. Temperatura zeszklenia rozważanych układów była o 15°C ÷ 20°C wyższa w porównaniu z temperaturami zeszklenia niezmodyfikowanych żywic. Zaobserwowano również, że zmiana właściwości mechanicznych niezmodyfikowanych próbek następuje w niższej temperaturze, tj. około 120°C, gdzie dla próbek utwardzanych 4,4'-*bis*(maleimidodifenylo) metanem niewielkie zmiany stratności dielektrycznej związane z przemianą zeszklenia, pojawiają się w temperaturze około 160°C.



Rysunek 1.2. Reakcja sieciowania 4,4'-diaminodifenylometanem żywicy epoksydowej modyfikowanej 4,4'-bis(maleimidodifenylo)metanem [81]

Poli(metakrylan metylu) to najczęściej stosowany modyfikator żywic epoksydowych [82]÷[91]. Zmodyfikowane żywice epoksydowe za pomocą PMMA zostały przebadane ze względu na warunki sieciowania [87, 88], właściwości elektryczne [85, 91] czy właściwości mechaniczne [82, 88].

Woo i Wu [92] badali mieszalność PMMA i poliwęglanów PC po uprzednim rozpuszczeniu w tetrahydrofuranie z eterem diglicydylowym bisfenolu A bez obecności utwardzacza. Przeprowadzone pomiary temperatury zeszklenia za pomocą DSC dla układów DGEBA/PC i DGEBA/PMMA utwardzanych w temperaturze pokojowej wykazały występowanie pojedynczego pików T_g , co świadczy o mieszalności składników układów. Przeprowadzono pomiary temperatury zeszklenia w funkcji czasu wygrzewania (20 ÷ 200) min badanych układów uprzednio wygrzanych do temperatury 220⁰C. Temperatura zeszklenia układu DGEBA/PC wygrzanych do temperatury 220⁰C wyniosła 70⁰C i była wyższa o 50⁰C aniżeli temperatura zeszklenia układu nieogrzanego. Wzrost temperatury zeszklenia świadczy o zachodzącej reakcji pomiędzy poliwęglanem a eterem diglicydylowym bisfenolu A. Zajście reakcji między DGEBA a PC zostało potwierdzone za pomocą widma FT-IR. Prowadzono obserwacje zmian temperatury zeszklenia układu DGEBA/PMMA wygrzewanego oraz niewygrzewanego do temperatury 220⁰C. W obu przypadkach nie zanotowano zmian temperatury zeszklenia, co świadczy o braku zajścia reakcji pomiędzy DGEBA a PMMA. Fakt ten został potwierdzony za pomocą badań FT-IR. Analiza uzyskanych widm dowodzi braku reakcji pomiędzy składnikami układu. Zaobserwowano jedynie niewielki wzrost w obszarze absorpcji pików pochodzących od grup hydroksylowych -3570 cm⁻¹, co świadczy o homopolimeryzacji cząsteczek DGEBA [93].

Badania nad poprawą odporności na kruche pękanie prowadziła grupa pod kierunkiem Schauera [82]. Do żywicy epoksydowej modyfikowanej PMMA, stosowanym zakresie

od 0% do 20% wagowych, co 5 jednostek wagowych dodawano środek homogenizujący, jakim był poli(tlenek etylenu)–PEO. Uzyskana mieszanina charakteryzowała się większą wytrzymałością na zginanie i wyższą elastycznością w porównaniu z niezmodyfikowaną żywicą. Zaobserwowano, że odporność na kruche pękanie wzrosła znacznie przy zawartości 10% wagowych PMMA. Dalsze dodawanie modyfikatora nie wpływało na zmiany wartości odporności na kruche pękanie. Układ DGEBA–PMMA badano również pod kątem wpływu ilości zastosowanego środka homogenizującego – PEO, który stosowano w ilości 0%, 2%, 5% wagowych. Uzyskane wyniki analizowano dla różnych zawartości PEO, w stosunku do stałej zawartości PMMA w układzie DGEBA–PMMA. Największą wytrzymałość na zginanie otrzymano dla próbek o zawartości 15% wagowych PMMA. Układy zawierające 2% i 5% wagowych PEO, charakteryzowały się spadkiem zarówno wytrzymałości na zginanie, jak i odporności na kruche pękanie. Uzyskane wyniki mogą wskazywać, że właściwości mechaniczne kompozycji modyfikowanych PMMA są uzależnione od ich budowy morfologicznej. Dodanie PEO do mieszaniny żywica epoksydowa–PMMA powoduje niekorzystne zmiany w budowie morfologicznej mieszaniny, a co za tym idzie, prowadzi do pogorszenia odporności na kruche pękanie i wytrzymałości na zginanie, natomiast dodanie samego tylko PEO do żywicy epoksydowej powoduje nieznaczny wzrost odporności na kruche pękanie przy jednoczesnym spadku temperatury zeszklenia, co można porównać do procesu plastyfikacji.

Wpływ PMMA na żywicę epoksydową w zależności od zastosowanego utwardzacza badał zespół Ritzenthalera [88]. W celu zbadania jednorodności układów jako środków sieciujących użyto aromatyczne aminy: diaminodifenylosulfon (DDS), metylenodianilina (MDA) i 4,4'–metylobis(3–chloro–2,6–dietyloanilina) (MCDEA). Kompozycja PMMA/DGEBA wykazuje całkowitą mieszalność. Stwierdzono, że układy PMMA/DGEBA z DDS i MDA wykazują separację fazową, w przeciwieństwie do układów z MCDEA.

Metakrylan eteru diglicydyłowego bisfenolu A (MADGEBA) otrzymano podczas reakcji DGEBA i kwasu akrylowego. MADGEBA przyłączano do DGEBA w ilościach wagowych odpowiednio 100/0, 50/50 i 0/100. Reakcje sieciowania poprzez grupy metakrylanowe inicjowano nadtlakiem dikumylu (DICUP) a utwardzanie epoksydu prowadzono przy użyciu bezwodnika heksahydroftalowego (HHPA) otrzymując sieci IPN. W celu zbadania odporności na starzenie utworzone układy poddano promieniowaniu ultrafioletowemu [89].

Fotooksydacja działa szkodliwie na żywice epoksydowe, powodując pogorszenie własności fizycznych. Polimery akrylowe, takie jak PMMA, wykazują wysoką odporność na fotooksydację. Włączenie pochodnych metakrylanów do żywic epoksydowych powoduje znaczną poprawę odporności na starzenie się żywic pod wpływem promieniowania UV.

Wytrzymałość na rozciąganie MADGEBA po 45 dniach naświetlania wynosiła 83% początkowej wytrzymałości, natomiast dla sieci IPN MADGEBA/DGEBA o składzie 75/25, 50/50, 25/75 wynosiła odpowiednio 93,4%; 87,6% i 86,9% początkowej wytrzymałości na rozciąganie [89].

Celem badań zespołu pod kierunkiem Gawdzik [94] była poprawa właściwości mechanicznych i termicznych kompozycji epoksydowych na bazie Epidianu 6 i Epidianu 7 utwardzanych mieszaniną *p*, *p*'–diaminodifenylometanu (DDM) z 2,4– i 2,6–toluilenodiaminami, których dodatek miał na celu obniżenie temperatury topnienia utwardzacza. Zastosowanie kompozycji utwardzaczy wpłynęło korzystnie na właściwości mechaniczne otrzymanych

układów. Zaobserwowano zmiany współczynnika stratności mechanicznej $tg\delta$, które następują w wyższej temperaturze w porównaniu z układami utwardzonymi samym DDM. Poprawie uległy również właściwości cieplne utwardzonych żywic epoksydowych. Z punktu widzenia przetwarzania istotnym jest fakt wydłużenia czasu życia kompozycji oraz zmniejszenia ich lepkości, osiągnięte dzięki zastosowaniu opisanego układu utwardzaczy.

Użycie jako modyfikatora produktów chemicznej degradacji poli(tereftalanu etylenu) było przedmiotem badań Żmihorskiej–Gotfryd [95]. PET poddany był degradacji w środowisku glikolu etylenowego w obecności *n*-propyloaminy–PET(A) oraz w środowisku glikolu etylenowego w obecności gliceryny–PET(G). Otrzymane związki zastosowano w kompozycjach składających się z handlowej żywicy epoksydowej – Epidian 5, utwardzanej trietylenotetraaminą (Z-1). Zastosowanie produktów degradacji PET pozwoliło na otrzymanie układów charakteryzujących się mniejszymi wartościami twardości, przy czym dla układów z PET(G) spadek ten był znacznie większy. Kompozycja, w której zastosowano 20% wagowych PET(G) charakteryzowała się trzykrotnym obniżeniem twardości w porównaniu z żywicą niemodyfikowaną. Jednocześnie, wraz ze wzrostem ilości stosowanego utwardzacza, wzrastała wartość udarności, co świadczy o uelastyczniającym działaniu modyfikatora, co ma istotny związek z jego budową chemiczną. W celu zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie, do kompozycji wprowadzono napełniacz – watę szklaną. Dla takich układów zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do kompozycji niezawierających napełniacza, co ma istotne znaczenie, biorąc pod uwagę możliwość stosowania tych kompozycji jako laminatów.

Dodatek 16% wagowych poliestru–poli(tereftalanu etylenu) do żywicy epoksydowej sieciowanej za pomocą bezwodnika maleinowego powoduje 60% spadek naprężeń wewnętrznych w stosunku do niemodyfikowanej żywicy [49]. Wykonany dodatkowo obraz morfologiczny wskazywał, że dla tej zawartości PET występuje najmniejsze rozproszenie fazy poliestrowej. Wyeliminowanie w tak dużym stopniu naprężeń wewnętrznych w badanych układach spowodowało, że nowo powstałe układy znalazły większe zastosowanie techniczne.

Zastosowanie termoplastycznych modyfikatorów żywic epoksydowych prowadzi do powstania sieci *semi*-IPN poprzez uzyskanie układu homogenicznego EP i termoplastu–poli(eterosulfonu) (PES) lub rozproszenie niemieszającego się polimeru termoplastycznego w matrycy żywicy. Badania prowadzone nad użyciem PES wykazały utworzenie układów homogenicznych lub układów z separacją fazową, w zależności od temperatury prowadzenia procesu formowania żywicy [71, 96]. Przy 20% wagowych PES zawartego w mieszaninie utwardzanej w temperaturze 180°C, zaobserwowano występowanie dwóch równoległych faz ciągłych, świadczy o tym również wzrost lepkości badanego układu oraz pojawienie się dwóch pików temperatur zeszklenia, odpowiadającym odpowiednio każdej z wyodrębnionej fazy. Układy formowane w 140°C to układy homogeniczne, co potwierdziło badanie DMTA wskazujące na występowanie pojedynczego piku od T_g , która wzrosła o 20°C w stosunku do T_g niemodyfikowanej żywicy. Mała zawartość PES powoduje wzrost odporności na kruche pękanie, co tłumaczy się utworzeniem sieci *semi*-IPN. Prowadzenie procesu sieciowania w temperaturze 180°C powoduje powstanie układów dwufazowych oraz jednofazowych w zależności od zastosowanej ilości modyfikatora. Przy zastosowaniu 10% wagowych PES, zaobserwowano powstanie wyraźnych układów dwufazowych, natomiast wzrost zawartości PES do 20% wagowych powoduje zanik fazowości badanego układu. Sieciowanie układu

żywica epoksydowa–PES w temperaturze 180°C nie powodowało zmian wydłużenia przy zerwaniu wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora, co miało miejsce w wyniku procesu sieciowania w temperaturze 140°C, w której powstały układy homogeniczne. Największe wydłużenie przy zerwaniu zanotowano dla układu z 10% wagowych PES i było ono 1,7 razy większe aniżeli niezmodyfikowanej żywicy.

Mimura i Ito [35] badali zachowanie się mieszaniny żywicy epoksydowej z żywicą fenolową wobec sieciujących monomerów winylowych. Zastosowanie winylowych monomerów, które polimeryzowały po dodaniu do mieszaniny żywic, spowodowało redukcję lepkości układów. Zastąpienie żywicy fenolowej monomerami winylowymi obniżało gęstość usieciowania badanej struktury przy jednoczesnym wzroście wydłużenia przy zerwaniu.

Dodatek polisulfonów opóźnia proces sieciowania eteru diglicydyłowego bisfenolu A za pomocą diaminodifenylometanu [97], o czym świadczy wzrost lepkości badanego układu oraz wzrost efektu rozcieńczenia składników mieszaniny reakcyjnej. Analiza uzyskanych widma FT–IR dowiodła braku reakcji sieciowania pomiędzy czynnikiem utwardzającym a żywicą, po wprowadzeniu polisulfonów do mieszaniny. Zastosowanie polisulfonów w ilości 15% wagowych w stosunku do użytej żywicy dało mieszaninę półprzezroczystą, co świadczyło o separacji fazowej, która została potwierdzona badaniami mikroskopowymi. Niemieszalność komponentów układu, która zależy od zawartości modyfikatora, powoduje obniżenie sztywności i wytrzymałości układu, przy czym wzrasta odporność na kruche pękanie.

Zmodyfikowane żywice epoksydowe, za pomocą glicydyłowych i oksotiolanowych pochodnych karbazolu, to nowa grupa związków stosowanych w konstrukcji diod świecących [9]. EP, będąc dobrymi izolatorami oraz przy braku zdolności do elektro- i fotoluminescencji, zastosowane zostały jako matryca dla pochodnych karbazolu, które cechują się przewodnictwem typu dziurowego, absorpcją światła w zakresie UV oraz dużą wydajnością fotoluminescencyjną. Bezpośrednia synteza układów EP/modyfikator/utwardzacz spowodowała uzyskanie przestrzennej, usieciowanej sieci polimerowej z wbudowanymi związkami karbazolilowymi. Zsyntetyzowane kompozycje oprócz zdolności do fotoluminescencji cechują się dużą wytrzymałością mechaniczną na zginanie i twardością, z jednoczesnym brakiem pogorszenia właściwości termicznych, palności czy chłonności wody.

Prowadzone były badania nad syntezą nowych żywic epoksydowych, zmodyfikowanych za pomocą chromoforów bifunkcyjnych zsyntetyzowanych z chromoforu karbazolowego i chromoforu *azo*–benzenowego [10]. Zastosowanie bifunkcyjnego modyfikatora powoduje wprowadzenie odpowiednio cząsteczek wykazujących właściwości fotoprzewodzące jak i cząsteczek aktywnych optycznie. Oba związki z łatwością reagują z utwardzaczami aminowymi, co przyczynia się do wbudowania ich w matrycę epoksydową. Uzyskane w ten sposób materiały polimerowe mogą zostać wykorzystane w optoelektronice.

Prowadzono badania nad zastosowaniem w inżynierii niskich temperatur żywic epoksydowych zmodyfikowanych elastycznymi tiaminami, charakteryzującymi się łańcuchami o różnej długości – D–230 i D–400, utwardzonych diaminodietylotoluenem [98]. D–230 i D–400, wyprodukowanych przez Huntsman Chemical Co. Są to diaminy polioksypropylenowe o ciężarze cząsteczkowym odpowiednio 230 i 400 o nazwie handlowej Jeffamine. Jeffamine to aminy o małej lepkości i małej reaktywności, zapewniające usieciowanym materiałom elastyczność, która jest związana z obecnością długich polieterowych łańcuchów

alifatycznych. Żywice sieciowane tymi aminami wykazują odporność na cykliczne zmiany temperatury. D-230 i D-400 dodawano do żywicy epoksydowej w ilościach 21%, 49%, 78% i 100% wagowych na 100 części wagowych zastosowanego DGEBA. Stwierdzono, że dodatek D-230 i D-400 jako modyfikatorów spowodował zmiany wydłużenia przy zerwaniu oraz udarności zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze kriogenicznej, tj. 77 K, za wyjątkiem prób zawierających 21% wagowych i 49% wagowych D-400. Wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze 77 K wzrastała w porównaniu z niezmodyfikowaną żywicą epoksydową wraz ze wzrostem zawartości obu diaminy. W temperaturze pokojowej stwierdzono wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do układów czystych dla układów zawierających odpowiednio 21%; 49% i 78% wagowych D-230. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie układów żywica epoksydowa/D-400 uzyskano przy 21% wagowych D-400 i jej wartość była 1,5 razy wyższa aniżeli niezmodyfikowanej EP.

Jednym z przykładów modyfikacji żywic epoksydowych omówionych przez zespoły pod kierownictwem Mondragona [99, 100] jest zastosowanie jako środków sieciujących mieszaniny amin alifatycznych i aromatycznych.

Jako alifatyczne czynniki sieciujące zostały użyte aminy polioksypropylenowe o symbolach D-230 (2 grupy aminowe) oraz T-403 (3 grupy aminowe), które znane są pod nazwą handlową Jeffamine. W mieszaninie utwardzającej zawartość *m*-PDA (*m*-fenylenodiamina) była odpowiednio dobierana w zakresie od 0% do 100%. Zaobserwowano, iż temperatura zeszklenia otrzymanych materiałów zależy od zawartości *m*-PDA w mieszaninie środków utwardzających i wzrasta w miarę zwiększania ilości aminy aromatycznej. Poza tym użycie amin alifatycznych jako środków utwardzających obniża sztywność otrzymanych wyrobów, zyskuje się tym samym wzrost wytrzymałości i twardości takiego materiału [99]. Zespół Mondragona badał wpływ zawady przestrzennej wynikającej z ilości występowania pobocznych grup metylowych w utwardzaczach aminowych D-230 i T-403 na gęstość usieciowania eteru diglicydyłowego bisfenolu A. Zauważono, że dla stosunku grup epoksydowych do grup aminowych niższego aniżeli 1 gęstość usieciowania DGEBA utwardzanego za pomocą D-230 jest większa niż przy użyciu T-403. Fakt ten wytłumaczono, mniejszą elastycznością T-403, co wiąże się ze zmniejszoną dostępnością grup aminowych do grup epoksydowych. Zastosowanie wyżej wymienionych modyfikatorów powoduje uelastycznienie i zwiększenie odporności na kruche pękanie [9].

1.3. Modyfikowanie żywic epoksydowych związkami nieorganicznymi

Stosowanie napełniaczy nieorganicznych, np. grafitu, piasku kwarcowego, srebra, wprowadza również zmiany we właściwościach chemicznych i mechanicznych modyfikowanej żywicy. Wprowadzenie napełniaczy wpływa korzystnie na niektóre właściwości utwardzonego tworzywa i przyczynia się do obniżenia kosztów produkcji, ułatwia przetwarzanie czy zmniejsza efekt egzotermicznego sieciowania. Napełniacze powinny być obojętne lub słabo zasadowe i nie reagować z żywicą oraz z utwardzaczem. Modyfikatory te powinny charakteryzować się wysoką dyspersją, rzędu 5 mm ÷ 10 mm. Wymagania takie spełniają proszki pochodzenia mineralnego, między innymi kwarcowe, dolomitowe czy krzemionkowe. Jako napełniacze stosowane są również sproszkowane metale, np. żelazo czy aluminium i ich tlenki. Wpływ zawartości napełniacza proszkowego powoduje podwyższenie lepkości

żywicy w stanie nieutwardzonym oraz polepsza właściwości utwardzonej żywicy epoksydowej. Lepkość układu żywica/napełniacz zależy od rodzaju zastosowanego napełniacza, jego dyspersji czy stopnia rozwinięcia powierzchni ziarenek oraz od stopnia napełnienia. Im drobniejsze będą ziarenka sproszkowanego modyfikatora i bardziej rozwinięta ich powierzchnia, to tym większa będzie lepkość mieszaniny przy tej samej jego zawartości. Napełniacze o małej gęstości dodaje się w ilości około kilkudziesięciu części wagowych na 100 części wagowych żywicy, np. krzemionka powoduje znaczne zwiększenie lepkości do wartości granicznej, umożliwiając jeszcze odlewanie przy zawartości napełniacza 25% wagowych. Napełniacze o średniej gęstości, np. mączka kwarcowa czy sproszkowane aluminium dodaje się do EP w ilości około 200%÷300% wagowych, natomiast modyfikatory nieorganiczne o dużej gęstości między innymi żelazo lub ołów stosuje się w ilości około 300%÷900% wagowych [1, 101].

Wybór sproszkowanego napełniacza jest ściśle powiązany z oczekiwaniami zmodyfikowanej żywicy. Zastosowanie kwarcu czy dolomitu w postaci proszku mineralnego wpływa na twardość i ścieralność użytej żywicy epoksydowej [102, 103], dodanie grafitu powoduje zwiększenie przewodności dielektrycznej EP [104], natomiast przewodność cieplną EP poprawią proszki metali [105]. Korzyści ze zastosowania napełniaczy można pogrupować w następujący sposób:

- przedłużanie czasu życia kompozycji i zmniejszenie efektu cieplnego reakcji, obniżenie szczytu temperaturowego i zmniejszenie skurczu podczas żelowania i utwardzania,
- zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła utwardzonej żywicy i zmniejszenie rozszerzalności cieplnej,
- zwiększenie wytrzymałości cieplnej, stabilności termicznej tworzywa oraz ognioodporności,
- polepszenie: twardości i wytrzymałości na ściskanie oraz modułu sprężystości, a pod wpływem napełniaczy włóknistych, zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność,
- zmniejszenie naprężeń wewnętrznych,
- zwiększenie odporności chemicznej oraz zmniejszenie chłonności wody,
- zwiększenie odporności na starzenie,
- możliwość modyfikowania właściwości dielektrycznych zwłaszcza poprawy odporności na prądy pełzające i łuk elektryczny oraz zwiększenie wytrzymałości elektrycznej.

Właściwości utwardzonej żywicy epoksydowej zależą nie tylko od rodzaju i zawartości napełniacza, dyspersji, warunków prowadzenia procesu [1, 4, 101, 106], lecz również od obróbki napełniacza przed wprowadzeniem do żywicy [1, 4, 5, 107]. Mączkę kwarcową przed zastosowaniem jako modyfikatora żywic należy w pierwszej kolejności wyprażyć w temperaturze około 800⁰C, co spowoduje poprawę właściwości mechanicznych i znacznie zmniejszy współczynnik strat dielektrycznych napełniacza. Pierwotna obróbka zastosowanego napełniacza może, między innymi poprawiać udarność i odporność żywicy zmodyfikowanej tak przygotowanym modyfikatorem na długotrwałe działanie wody.

Dodawanie proszku kwarcowego [102, 103] powodowało zmiany w relaksacji mechanicznej badanego układu. Wielkość zastosowanego ziarna mieściła się w granicach (106÷125) μm .

Napełniacz dodawano w objętości 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 i 0,30 w stosunku do ilości zastosowanej żywicy epoksydowej na bazie eteru diglicydylowego bisfeonolu A, którą utwardzano za pomocą bezwodnika metylotetrahydroftalowego. Zespół pod kierunkiem Goyanes [102] zaobserwował zależność pomiędzy wielkością tangensa kąta stratności, odpowiadającemu relaksacji badanego układu a temperaturą zeszklenia układu oraz energią aktywności relaksacji. Wraz ze wzrostem ilości zastosowanego napełniacza następowało obniżenie wartości tangensa kąta stratności z jednoczesnym podwyższeniem temperatury zeszklenia oraz wzrostem energii aktywacji. Efekt ten tłumaczono redukcją ruchliwości matrycy z powodu zwiększonej adsorpcji EP na powierzchni napełniacza. Zaobserwowano wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu wraz ze wzrostem ilości zastosowanego napełniacza.

Zastosowanie napełniacza w postaci proszku aluminiowego, o średnicy ziaren $(106 \div 125) \mu\text{m}$, do modyfikacji eteru diglicydylowego bisfenolu A utwardzanego bezwodnikiem metylotetrahydroftalowym [105], spowodowało zwiększenie stabilności wymiarowej badanego układu oraz przesunęło w kierunku wyższych wartości granicę plastyczności dla całego układu w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy. W temperaturze pokojowej wytrzymałość na rozciąganie uległa poprawie w porównaniu z wytrzymałością żywicy niezawierającej napełniacza, moduł sprężystości przy rozciąganiu wzrósł, natomiast wydłużenie przy zerwaniu zmalało. Udowodniono, że dodawanie większej ilości napełniaczy ziarnistych powoduje wyraźny spadek udarności, natomiast napełniacze o budowie włóknistej powodują jej zwiększenie. Sproszkowane aluminium powodowało poprawę tej właściwości [106] natomiast dodatek proszku kwarcowego wykazywał niewielkie zmiany dodatnie [102].

Własności cieplne utwardzonych żywic epoksydowych ulegały zmianom na skutek występowania w układzie żywica epoksydowa/utwardzacz napełniacza. W większości przypadkach wzrastała przewodność cieplna, a malała rozszerzalność cieplna. Zwiększanie przewodności cieplnej jest konieczne w przypadku na wykonywania dużych odlewów, gdyż ułatwia odprowadzanie ciepła reakcji.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej utwardzonej żywicy epoksydowej przewyższa wartości współczynnika innych materiałów, np.: betonu, stali i metali. Jest on dwukrotnie większy od współczynnika rozszerzalności cieplnej aluminium. Dodanie napełniaczy powoduje obniżenie współczynnika rozszerzalności cieplnej modyfikowanej EP dzięki temu można łączyć żywice epoksydowe z innymi materiałami bez obawy występowania większych naprężeń lub pękania przy zmianie temperatury.

Rozdział 2

Współprzenikające się sieci polimerowe (IPN) syntezowane na bazie żywic epoksydowych i poliuretanów

Układy polimerowe o wzajemnie przenikających się sieciach – IPN (*Interpenetrating Polymer Networks*) to jeden z rodzajów kompozycji polimerowych, wytwarzanych na drodze pośredniej między modyfikacją chemiczną a fizyczną.

Poliuretany, tak jak żywice epoksydowe, charakteryzują się dobrą przyczepnością do różnego rodzaju podłoża, dodatkowo odznaczają się elastycznością i odpornością na rozdzielanie oraz zrywanie. Dobra mieszalność EP z prepolimerami uretanowymi oraz brak reaktywności grup epoksydowych z grupami izocyjanianowymi w temperaturze pokojowej i bez obecności katalizatora umożliwiają przygotowanie kompozycji epoksydowo-uretanowych [1, 54].

Frisch wraz z współpracownikami [108] przedstawili definicję IPN jako układów mieszanin dwóch lub więcej polimerów, z których jeden polimeryzuje lub sieciuje w obecności pozostałych, co powoduje wzajemne przenikanie się łańcuchów sieci polimerowych zwykle o różnej hydrofobowości, które to sieci nie ulegają połączeniu wiązaniami chemicznymi między sobą. Zespół pod kierunkiem Frischa [53] jako pierwszy zsyntetyzował sieci IPN na bazie poliuretanów z żywicami epoksydowymi, poliakrylanami czy nienasyconymi żywicami poliestrowymi. Sieć IPN złożoną z poliuretanu i żywicy epoksydowej można uzyskać w dwojaki sposób: pierwszy sposób polega na tym, że komponent epoksydowy ma budowę liniową, a poliuretan jest usieciowany, natomiast w drugim przypadku zachodzi sytuacja dokładnie odwrotna - tj. poliuretan charakteryzuje się strukturą liniową, a składnik epoksydowy jest usieciowany. Król i Wojturska [54] podkreślają, że tworzenie sieci IPN jest jedną z metod wytwarzania mieszanin polimerowych, przy czym może zachodzić separacja fazowa, ponieważ z reguły tworzą one układy heterogeniczne, co wynika z ich odmiennej struktury chemicznej. W swojej pracy [54] przedstawili oni klasyfikację sieci IPN ze względu na metodę ich otrzymywania.

Chern i jego współpracownicy [55] dowiedli, że podczas tworzenia sieci IPN na bazie poliuretanów i żywic epoksydowych wraz ze wzrostem udziału epoksydu następuje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie badanego układu. Dodatkowo wraz ze wzrostem udziału EP następuje przesunięcie maksimum piku tangensa kąta stratności EP w kierunku wyższych temperatur. Kompozycje zawierające w przewodzie żywicę epoksydową nad poliuretanem charakteryzują się lepszą kompatybilnością oraz wyższym stopniem współprzenikania obu sieci między sobą w stosunku do „czystej” żywicy epoksydowej [56], natomiast wzrost zawartości poliuretanów do ilości użytej EP powoduje podwyższenie udarności [57].

Właściwości tłumiące poliuretanu, otrzymanego na bazie glikolu poliksypropylenowego i MDI, zostały podwyższone przez wprowadzenie do niego poliuretanu zmodyfikowanego eterem diglicydylowym bisfenolu A. Ta właściwość została zaobserwowana przez zespół

badaczy pod kierunkiem Cherna [58]. Analizie poddano pola powierzchni pod wykresem tangensa kąta stratności w funkcji temperatury. Pola te interpretowali jako miarę stopnia tłumienia fal dźwiękowych. Uzyskali duże wartości pól powierzchni w danej temperaturze, przy stałej częstotliwości fali, co oznaczało dobre tłumienie fal dźwiękowych.

Zespół Haraniego [32] prowadził badania szczepionych IPN, otrzymanych na bazie eteru diglicydylowego bisfenolu A i prepolimeru uretanowego *p*-PU. Etap przyłączania *p*-PU zakończonego wolnymi grupami NCO pochodzącymi z TDI w ilościach 5, 10, 20, 30, 40 i 50 jednostek wagowych na 100 jednostek wagowych żywicy zastosowano w stosunku do stałej ilości EP. Przebieg reakcji szczepienia *p*-PU na matrycy EP kontrolowano za pomocą techniki FT-IR, śledząc zmiany pików absorpcji dla grup NCO reagującymi z bocznymi grupami OH pochodzącymi od EP. Reakcja addycji prepolimeru uretanowego do żywicy epoksydowej została zakończona, gdy uzyskano piki absorpcji izocyjanianów na stałym poziomie w obszarze 2270 cm^{-1} , przy jednoczesnym osiągnięciu piku absorpcji na stałym poziomie przy 920 cm^{-1} , odpowiadające grupom epoksydowym. Następnie do układu dodano środek sieciujący, jakim była poliamina imidazolinowa o nazwie handlowej EURDUR460 wyprodukowana przez Shering France Co.. Spadek intensywności pików, pochodzących zarówno od grup NCO jak i grup epoksydowych, świadczy o zachodzącej reakcji szczepienia *p*-PU na matrycy żywicy epoksydowej. Drugą częścią eksperymentu stanowiło wprowadzenie przedłużacza, butan-1,4-diolu (BD), w mieszaninie z trimetanoloopropanem (TMP) w stosunku 4:1 do układu żywica epoksydowa-prepolimer uretanowy. Cały układ sieciowano za pomocą aminy, zastosowanej w pierwszej części doświadczenia. Dodatek przedłużacza BD spowodował zwiększenie rozmiarów łańcuchów poliuretanowych, co zostało potwierdzone po przeprowadzeniu badań właściwości mechanicznych i mikroskopowych. Dla układów zawierających EP/PU/amina, w stosunku do układów niezmodyfikowanych, nie zauważono znacznego wpływu zastosowanego polimeru uretanowego – udarność wzrosła z 3 J/m^2 do 9 J/m^2 , dopiero dodatek przedłużacza BD do PU spowodował gwałtowny wzrost udarności. Udarność układów zawierających BD przy 40% wagowych zawartości PU była siedmiokrotnie wyższa aniżeli układów czystych, osiągnięto wartość 22 J/m^2 . Badania twardości układów potwierdziły ulepszone właściwości mechaniczne. Układy zmodyfikowane, które dodatkowo zawierały grupy hydroksylowe wykazały twardość na poziomie $2,5\text{ MPa/m}^2$, gdzie dla układów czystych wynosił on $0,9\text{ MPa/m}^2$. Nagły wzrost wartości właściwości mechanicznych tłumaczono wprowadzeniem polimeru uretanowego przedłużanego BD. Wydłużenie łańcuchów PU spowodowało zwiększenie elastyczności otrzymanych kompozycji.

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe wykazały słabą mieszalność pomiędzy EP a PU dla układów sieciowanych tylko aminą. Dodatek BD z TMP do polimeru uretanowego przyczynił się do wzrostu gęstości usieciowania układów, co zostało zaobserwowane poprzez wydzielenie się fazy elastomerowej PU w postaci drobnych cząstek o średnicy rzędu $(20\div 25)\text{ }\mu\text{m}$. Faza ta spowodowała poprawę elastyczności układów [32].

Szczepienie żywicy epoksydowej za pomocą prepolimeru uretanowego otrzymanego na bazie TDI oraz oleju rycynowego przy stosunku grup izocyjanowych do grup hydroksylowych wynoszącym $\text{NCO/OH}=1,5$ wykonali Raymond i Bui [59], przy użyciu 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenolu (TDMP) jako środka sieciującego epoksyd. Zastosowanie oleju rycynowego, zawierającego trzy grupy OH w otrzymywaniu PU, przyczyniło

się do uzyskania większego stopnia związania prepolimeru uretanowego z epoksydem, ponieważ grupy NCO reagowały zarówno z grupami OH pochodzącymi od oleju rycynowego, jak i z grupami OH pochodzącymi od epoksydu. Na zwiększony stopień związania pomiędzy PU a EP miała wpływ dobra mieszalność pomiędzy olejem rycynowym a żywicą epoksydową, występująca przed sieciowaniem, co przyczyniło się do uzyskania układów homogenicznych bez separacji faz. Homogeniczność syntetyzowanych materiałów potwierdzono przez wykonanie badań termomechanicznych (TMA), w wyniku których otrzymano pojedynczy pik temperatury zeszklenia T_g , dowodzący mieszalności układów. Dodatkowo zauważono, że następuje spadek T_g wraz ze wzrostem zawartości wagowej poliuretanu. Raymond i Bui [59] potwierdzili to poprzez zastosowanie zależności opisanej przez Foxa [60] stosowanej dla układów homogenicznych. Dla zawartości 25%÷30% wagowych poliuretanu w układzie EP/PU zaobserwowali współistnienie faz ciągłych żywicy epoksydowej jak i poliuretanu. Li i Mao [61, 62] potwierdzili występowanie dwóch faz ciągłych za pomocą zależności Daviesa [63], wykorzystując wartości modułu Younga uzyskane podczas badania wytrzymałości na rozciąganie. Wykonane próby wytrzymałościowe zsintetyzowanych układów w porównaniu z układami czystymi wykazały wpływ zawartości PU na badane wielkości. Najlepszą wytrzymałość na rozciąganie odnotowano dla prób o 20% wagowych zawartości PU, osiągając wartość 55 MPa przy jednoczesnym uzyskaniu najmniejszej wartości wydłużenia przy zerwaniu. Moduł elastyczności był najwyższy przy 25% wagowych PU w układzie EP/PU, powyżej 30% wagowych PU następował gwałtowny jego spadek. Powiązano ten fakt z występowaniem dwóch faz ciągłych.

Badania właściwości mechanicznych układu składającego się z poliuretanu wbudowanego w matrycę żywicy epoksydowej w stosunku 30/70 potwierdziło budowę dwufazową materiału. Morfologia uzyskanych *semi*-IPN na bazie EP/PU wykazywała podobieństwo do budowy komórki, gdzie EP tworzy ścianę komórkową, a PU strukturę analogiczną do cytosomów. Ściana komórkowa zbudowana z EP to miejsce, gdzie EP przenika z PU, tworząc *semi*-IPN. Struktury, utworzone z PU w temperaturze pokojowej, występowały w stanie elastycznym, dzięki czemu następowało pochłanianie energii mechanicznej i rozproszenie jej w postaci ciepła, co prowadziło do zatrzymania procesu pęknięcia i deformacji plastycznych utworzonego materiału [61, 62].

Właściwości układów epoksydowo–poliuretanowych uzależnione są od stopnia powiązania obu polimerów w trakcie tworzenia sieci IPN [1, 58, 59]. Badania prowadzone przez Wang i Chen [64] nad poprawą związania obu polimerów dowiodły, że należy przed próbą tworzenia sieci IPN zmodyfikować poliuretan. Podjęto próby modyfikacji poliuretanu poprzez wprowadzenie reaktywnych związków do PU, które zostały w następnym etapie wykorzystywane podczas przeprowadzania syntezy z pierścieniami epoksydowymi. Wang i Chen otrzymali trzy rodzaje zmodyfikowanych poliuretanów: poliuretan zakończony grupami hydroksylowymi po przeprowadzeniu modyfikacji bisfenolem A, poliuretan zakończony grupami aminowymi otrzymanymi po wprowadzeniu diaminodifenylosulfonu oraz poliuretan zakończony grupami bezwodnikowymi wprowadzonymi za pomocą dibezwodnika benzofenolu. Nowe związki poliuretanowe dodawano w ilości 5%, 10% i 15% wagowych w stosunku do ilości zastosowanej żywicy epoksydowej. Pierścienie epoksydowe wchodziły w reakcję z grupami końcowymi łańcuchów PU. Środkiem sieciującym żywice epoksydowe był diaminodifenylosulfonian dodawany w ilości stechiometrycznej do EP. Prowadzone obserwacje

mikroskopowe dowiodły istnienia obszarów faz poliuretanowych, przy czym dla układów zawierających końcowe grupy OH w PU obszary te były jednakowej wielkości w odróżnieniu od skupisk elastomerów, zakończonych grupami aminowymi i bezwodnikowymi. Układy otrzymane na bazie EP i OH-PU wykazywały większą jednorodność, co było spowodowane tworzeniem liniowych struktur OH-PU. Zastosowanie poliuretanów o łańcuchach zakończonych grupami aminowymi lub grupami bezwodnikowymi, prowadziło do uzyskania bardziej usieciowanych struktur polimerowych oraz powstania mikrożeli epoksydowych. Wnioski z obserwacji mikroskopowych zostały potwierdzone przez badania temperatury zeszklenia wykonane techniką DSC. Najlepszą kompatybilność wykazały układy, uzyskujące największe obniżenie wartości T_g w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy. Najmniejsze obniżenie wartości T_g uzyskano dla układów EP/OH-PU.

Przeprowadzone analizy właściwości mechanicznych potwierdziły założenia przyjęte podczas wyjaśniania uzyskanych obrazów mikroskopowych w powiązaniu z wynikami uzyskanymi podczas wykonywania badań metodą DSC. Układ, zawierający 15% wagowych poliuretanu zmodyfikowanego bisfenolem A w stosunku do ilości zastosowanej żywicy, wykazywał 5-krotny wzrost udarności, podczas gdy udarność dla układów zawierających poliuretan o łańcuchach zakończonych grupami $-NH_2$ i bezwodnikami wzrosła odpowiednio 3- i 2-krotnie.

Karger-Kocsis i Gremmels [65] wykorzystali w procesie modyfikacji właściwości mechanicznych żywic epoksydowych poliuretan, zakończony grupami aminowymi, otrzymany w przebiegu hydrotermicznej degradacji odpadów przemysłu obuwniczego. Różnorodność zastosowanego poliuretanu związana była ze sposobem prowadzenia procesu degradacji. Otrzymany poliuretan dodawali w ilości od 5% do 80% wagowych do ilości zastosowanej trój- i czterofunkcyjnej żywicy epoksydowej. Środkiem sieciującym żywicę był DDS użyty w ilości 50% wagowych w stosunku do odważonej żywicy.

Badania DMTA potwierdziły występowanie separacji faz na podstawie obserwacji uzyskanego piku kąta stratności dla fazy rozproszonej. Okazało się, że wraz ze wzrostem poliuretanu pik ten ulegał poszerzeniu i obniżeniu. Fakt ten tłumaczono zastosowaniem poliuretanu o łańcuchach zakończonych grupami $-NH_2$, który bierze udział zarówno w procesie sieciowania żywicy epoksydowej, jak i tworzenia fazy rozproszonej w badanym układzie. Temperatura zeszklenia układów na matrycy tetraglicydyldiaminodifenylometanu (TGDDM) malała wraz ze wzrostem ilości zastosowanego PU od wartości $268^{\circ}C$ do $126^{\circ}C$, a dla triglicydylo-*p*-aminofenolu (TGPAP) od $262^{\circ}C$ do $115^{\circ}C$. W celu obniżenia temperatury zeszklenia badanych układów, zastąpiono wcześniej użyty DDS poliuretanem o łańcuchach zakończonych grupami $-NH_2$ w ilości 50% wagowych. Dla tak przygotowanych układów stwierdzono obniżenie T_g , jak i wzrost udarności w stosunku do niezmodyfikowanej żywicy. Temperatura zeszklenia układów otrzymanych z udziałem TGDDM wyniosła $57^{\circ}C$ a układów z TGPAP wyniosła $50^{\circ}C$.

Zastosowanie zmodyfikowanego poliuretanu, jako czynnika modyfikującego żywicę epoksydową oraz jako czynnika sieciującego, przyczyniło się do ulepszenia właściwości mechanicznych badanego układu. Zaobserwowano, że dla układu, w którym matrycą była żywica czterofunkcyjna udarność wzrosła z $0,23 \text{ kJ/m}^2$ do $1,79 \text{ kJ/m}^2$, gdzie dla żywicy trójfunkcyjnej zanotowano 12,5-krotny wzrost udarności.

Karger-Kocsis i Gremmels [65] dowiedli, że zastosowany modyfikator może pełnić zarówno funkcje utwardzacza jak i czynnika powodującego uelastycznienie EP.

Stosowanie amin jako czynników sieciujących skutkuje niepożądanym efektem w momencie modyfikowania żywic epoksydowych, za pomocą prepolimerów uretanowych. Efekt ten jest związany z możliwością żelowania żywicy oraz zahamowaniem procesu sieciowania. W literaturze opisano wiele substancji blokujących grupy NCO, np.: związki fenolowo-hydroksylowe [66], imidazole [67], 1-aminoalkilimidazole [68]. Zablockowane grupy NCO spełniają podwójną funkcję: są utajnionymi środkami sieciującymi oraz donorami protonów przyspieszających reakcję sieciowania przez protonowanie pierścieni epoksydowych. Blokowanie grup izocyjanianowych powoduje obniżenia energii aktywacji reakcji żywica-amina za pomocą efektu protonodawcy. Wzrost ilości blokowanych diizocyjanianów powoduje wzrost ilości wiązań wodorowych między grupą karbonylową a grupą hydroksylową, co przyczynia się do opóźnienia reakcji pomiędzy żywicą a poliuretanem [69].

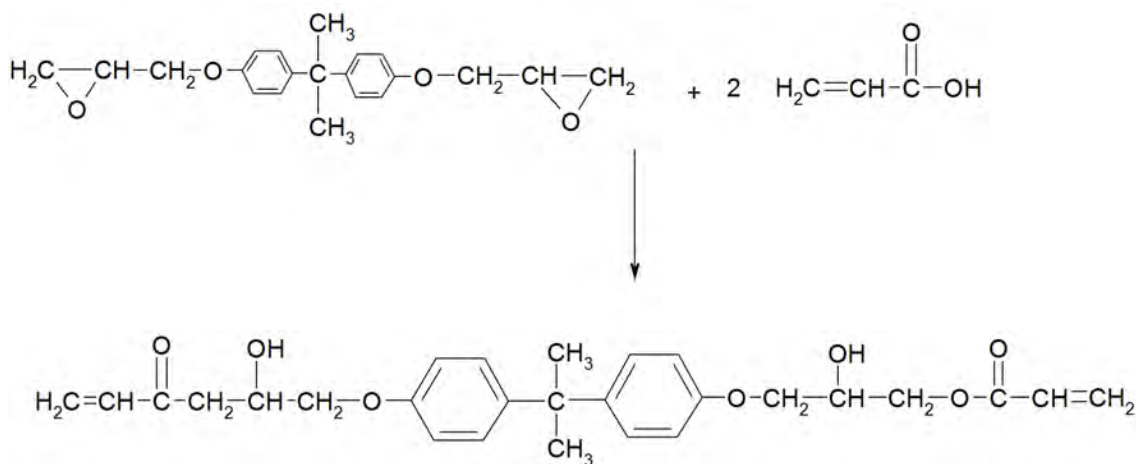
Zespół pod kierunkiem Ma [69] badał reakcje sieciowania za pomocą polioksypropylenodiaminy między żywicą epoksydową a prepolimerem uretanowym w obecności zablockowanych grup NCO. Blokada grup izocyjanianowych miała na celu opóźnienie reakcji między modyfikatorem poliuretanowym a żywicą, przy czym blokowane grupy izocyjanianów są aktywne dopiero po uzyskaniu odpowiedniej temperatury, która jest uzależniona od czynnika blokującego. Jako czynnik blokujący izocyjaniany został zastosowany ϵ -kapolaktam (CPL). użytymi izocyjanianami były 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI), diizocyjanian heksametylu (HDI), diizocyjanian toluilenu (TDI). Po przeprowadzeniu syntezy pomiędzy izocyjanianami a czynnikiem blokującym, otrzymano odpowiednio CPL-MDI, CPL-HDI i CPL-TDI. Smith [70] przedstawił model blokowania grup izocyjanianowych, które następnie w trakcie sieciowania żywicy z aminą nie wykazują aktywności. Dopiero po osiągnięciu temperatury odblokowania zachodzi reakcja między usieciowaną żywicą epoksydową a prepolimerem uretanowym. Zespół Ma [69] prowadził reakcję modyfikacji według schematu Smitha [70]. Etap pierwszy polegał na sieciowaniu EP aminą poniżej temperatury odblokowania. Etap drugi rozpoczął się w momencie przekroczenia temperatury odblokowania, CPL-TDI -146°C , CPL-MDI -153°C , CPL-HDI -165°C odpowiednio, wówczas uwolnione grupy NCO reagowały z II-rzędowymi grupami hydroksylowymi, powstałymi w pierwszym etapie reakcji po otworzeniu pierścieni epoksydowych. Wprowadzone do żywic aromatyczne izocyjaniany w postaci MDI czy TDI, przyspieszają proces sieciowania w odniesieniu do alifatycznych izocyjanianów, np. HDI [69].

Dodatek izocyjanianów zwiększa gęstość usieciowania, czego skutkiem jest zmiana właściwości termicznych uzyskanych materiałów. Dla układów modyfikowanych CPL-TDI i CPL-MDI zaobserwowano wzrost temperatury zeszklenia odpowiednio z $76,3^{\circ}\text{C}$ do $81,7^{\circ}\text{C}$ i 83°C . Dla układu z CPL-HDI nastąpił spadek T_g o ok. 10°C , który był spowodowany wprowadzeniem giętkich łańcuchów alifatycznych do matrycy żywicy. Właściwości mechaniczne badanych układów zależały od zastosowanego izocyjanianu. Największą zmianę udarności wynoszącą ok. $1,5 \text{ J/m}^2$ wykazały układy z wbudowanym fragmentem CPL-HDI.

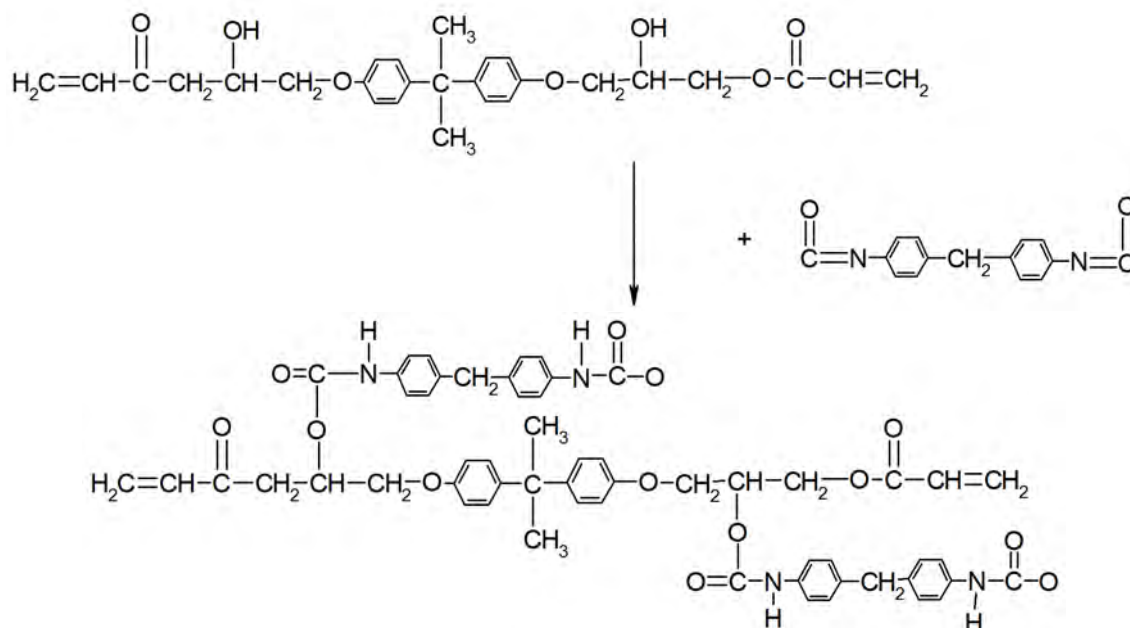
W literaturze poświęcono wiele uwagi badaniom dotyczącym modyfikacji żywic epoksydowych za pomocą związków akrylowych w obecności poliuretanów [21]÷[31]. Żywice, zawierające ugrupowania akrylowe cechuje dobra odporność chemiczna, twardość, adhezja,

elastyczność czy brak żółknięcia. Do głównych wad tych materiałów zaliczyć można wysoką lepkość [22].

Oprea i współpracownicy [21] badali właściwości powłok epoksydowo–akrylowych, otrzymanych w wyniku reakcji żywicy epoksydowej z kwasem akrylowym, przy utwardzaniu promieniowaniem UV (Rys. 2.1). Otrzymane powłoki charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi i wysoką przyczepnością do podłoża, jednak ze względu na niską odporność na czynniki atmosferyczne, nie mogły być szeroko stosowane. Oprócz tego, podstawową wadą była wysoka lepkość prepolimerów epoksydowo–akrylowych, co było spowodowane tworzeniem wiązań wodorowych między grupami -OH powstającymi w reakcji pierścieni oksiranowych z kwasem akrylowym. W celu zmniejszenia lepkości badanych układów, konieczne było zastosowanie reaktywnego rozcieńczalnika, który z kolei niekorzystnie wpływał na właściwości mechaniczne. Zmniejszenie lepkości kompozycji bez ujemnego wpływu na właściwości mechaniczne stało się możliwe dzięki zastosowaniu w syntezie poliuretanu mniejszej ilości MDI. Efekt ten uzyskano przy użyciu 50% molowych MDI w przeliczeniu na grupy -OH po zakończeniu reakcji żywicy z kwasem akrylowym (Rys. 2.2). Dodatek takiej ilości MDI spowodował spadek lepkości układów epoksyd/akrylan–uretano, co wytłumaczono zmniejszoną ilością wiązań wodorowych powstających w fazie rozproszonej powstałej z poliuretanu. Uzyskane powłoki epoksydo/uretano–akrylowe wykazywały większą elastyczność i większą odporność na działanie czynników atmosferycznych.



Rysunek 2.1. Reakcja tworzenia kompozycji epoksydowo–akrylowych [21]



Rysunek 2.2. Reakcja układu żywica epoksydowa-akrylan z 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu [21]

Inny sposób wprowadzania akrylanów zastosowali w swoich badaniach Hua i Hu [23]÷[25]. Modyfikowali oni żywice epoksydowe kompozycjami uretano-akrylanowymi. W celu otrzymania poliuretanów przeprowadzono reakcje pomiędzy oligooksypropylenodiolami (PPO) o masach cząsteczkowych 400, 1000, 2000 a TDI. Kompozycje uretano-akrylanową otrzymano na drodze syntezy prepolimeru uretanowego z metakrylanem 2-hydroksyetylu (HEMA), używając metakrylanu metyłu jako komonomera sieciującego. Matrycę sieci IPN stanowiła żywica epoksydowa, otrzymana z eteru diglicydylowego bisfenolu A i etylenotriaminy. Badano zależność między morfologią uzyskanych układów a właściwościami mechanicznymi. Otrzymane sieci IPN wykazywały mikroseparację fazową. Badania mikroskopowe potwierdziły brak homogeniczności. Zastosowanie kompozycji uretanowo-akrylanowych korzystnie wpłynęło na wydłużenie przy zerwaniu i udarność tych układów, pogorszeniu uległy jednak naprężenie zrywające i moduł sprężystości. Udarność układów, zawierających kompozycję uretanowo-akrylanową wzrosła z 18,1 kJ/m² do 85 kJ/m², przy jednoczesnym wzroście wydłużenia względnego przy zerwaniu z wartości 4,2% do 75%. W układach, w których żywica epoksydowa stanowiła 70% masy zaobserwowano 2,3-krotne zmniejszenie modułu sprężystości w porównaniu z czystą żywicą. Zaobserwowano także 3,5-krotny wzrost naprężenia zrywającego w porównaniu z wartością naprężenia zrywającego, jakie uzyskano dla czystej kompozycji uretanowo-akrylanowej. Badania właściwości mechanicznych wykazały, że układy, w których matrycę stanowi poli(uretano-akrylan) wykazują wyższe parametry wytrzymałościowe, np.: udarność układu EP/UAR przy stosunku 20/80 wynosiła 85 kJ/m², przy jednoczesnym wydłużeniu względnym 75% w stosunku do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

W celu uzyskania układów o zmniejszonym stopniu separacji fazowej Wang i jego zespół [26] przeprowadzili syntezę sieci IPN na bazie poliuretanu i zmodyfikowanej żywicy epoksydowej. Poliuretan otrzymano w reakcji pomiędzy TDI, oligo(oksypopyleno)diolem i BD. Żywicą epoksydową zmodyfikowano za pomocą kwasu metakrylowego. Badania

DSC i SEM potwierdziły większy stopień wzajemnego przenikania sieci polimerowych oraz większą kompatybilność układów w porównaniu z układami Hua i Hu [23]÷[25].

Obserwacje mikroskopowe, prowadzone przez Hua i Hu [23]÷[25], dowiodły istnienia separacji fazowej. Dla układów o składzie 50/50 EP/UAR zaobserwowano współlistnienie dwóch faz ciągłych, podobnie jak u Rajmonda [59]. W sytuacji przewagi jednego ze składników, składnik występujący w mniejszości stanowił fazę rozproszoną. Rozdział faz obu składników sieci IPN został potwierdzony badaniami DSC, podczas których uzyskano dwie temperatury zeszklenia, odpowiadające obu fazom polimerowym.

Mieszalność składników polimerowych, budujących sieć IPN, jest uzależniona od ciężaru cząsteczkowego kompozycji poliuretanowo-akrylanowych, który uwarunkowany jest długością łańcuchów oligomeroli budujących *p*-PU. Dwa zespoły: zespół Zielińskiego [27] i zespół Spontaka [28], prowadziły badania nad wpływem ciężaru cząsteczkowego zastosowanego oligomeru uretanowego, zakończonego grupami akrylanowymi, na budowę morfologiczną układów żywicy epoksydowej- zmodyfikowanego poliuretanu. Układy zsyntetyzowano na bazie polioksypropylenodiolu o masach cząsteczkowych $(1, 2, 3, 4 \text{ i } 8) \times 10^3$ g/mol i akrylanu 2-hydroksyetylu, nazywając je odpowiednio UAR-1, UAR-2, UAR-3, UAR-4 i UAR-8. Kompozycje dodawano do żywicy epoksydowej, uzyskanej z dianu w stosunku EP/UAR 90/10, sieciując diaminodicykoheksylometanem. Analizując zdjęcia mikroskopowe zauważono, że UAR-1 i UAR-2 tworzą z matrycą epoksydową układy homogeniczne. Zastosowanie pozostałych kompozycji powodowało dyspersję i zmętnienie prób, co było zauważalne już makroskopowo.

Zaobserwowany stopień separacji fazowej, wpłynął na właściwości mechaniczne badanych kompozycji polimerowych. Wprowadzenie UAR o najmniejszych masach cząsteczkowych (UAR-1 i UAR-2) do matrycy żywicy epoksydowej spowodowało największe rozproszenie naprężeń relaksacyjnych, przy jednoczesnym zachowaniu elastyczności. Fakt ten tłumaczono dobrą mieszalnością pomiędzy matrycą żywicy epoksydowej a poli(uretan-akrylanem). Dodatek pozostałych układów uretanowo-akrylanowych wpływał na sztywność matrycy żywicy, co powodowało, że relaksacja naprężeń została ograniczona.

Zespoły Lee [29] i Zhanga [30] stosowały żywice epoksydowe jako związki modyfikujące sztywne pianki poliuretanowe, które sporządzano jednoetapowo, mieszając ze sobą wszystkie składniki i sieciując w temperaturze 100°C . Proces sieciowania kontrolowano, stosując technikę FT-IR. Zanik pików pochodzących od grup NCO obserwowanych na widmach FT-IR po 40 minutach od rozpoczęcia procesu sieciowania dowodził o całkowitym przereagowaniu grup NCO z grupami -OH pochodzącymi od polioli i środka spieniającego. Znacznie wolniej zachodziło sieciowanie żywic epoksydowych w obecności amin III-rzędowych. Pik, charakterystyczny dla grup epoksydowych, uległ zanikowi dopiero po 120 minutach. Zanik charakterystycznych pików świadczył o kolejności zachodzenia reakcji, dodatkowo stwierdzono, że grupy izocyjanianowe w obecności środka sieciującego ulegają trimeryzacji, tworząc pierścienie izocyjanurowe. Porównując prędkości sieciowania obu sieci stwierdzono, że sieć poliuretanowa tworzy się szybciej aniżeli sieć epoksydowa. Prędkość sieciowania obu polimerów dowodziła powstawaniu sieci IPN, według mechanizmu sekwencyjnego, tzn. drugi składnik ulegał sieciowaniu w czasie, gdy istniała już sieć utworzona z łańcuchów składnika bardziej reaktywnego.

Badania właściwości mechanicznych zmodyfikowanych pianek poliuretanowych potwier-

dziły, że materiały te posiadają lepszą zdolność rozpraszania energii i tłumienia drgań, o czym świadczył poszerzający się i przesuwany się w stronę niższych temperatur pik kąta stratności wraz ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej.

Wykonane obserwacje mikroskopowe oraz analizy wyników uzyskanych techniką DMTA dowiodły braku separacji fazowej, co wyjaśniono powiązaniem obu sieci poprzez reakcje grup NCO z grupami hydroksylowymi żywicy oraz pierścieni oksiranowych z grupami hydroksylowymi polioli [29, 30].

Prowadzone badania nad kinetyką reakcji sieciowania przez Hua i Hu [23] potwierdziły, że stopień przereagowania grup epoksydowych jest uzależniony od ilości zastosowanego kompleksu uretanowo-akrylanowego i zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości użytego UAR. Wyciągnięte wnioski przez Hua i Hu, potwierdził w swoich obserwacjach zespół pod kierunkiem Vabrika [31]. Kompozycje żywic epoksydowych modyfikowanych poli(uretano-akrylanami) badacze uzyskali w identyczny sposób jak Hua i Hu [23]÷[25]. Wraz ze wzrostem zawartości UAR następuje zahamowanie polimeryzacji kationowej w żywicy epoksydowej. Polimeryzacja wolnorodnikowa, która zachodzi przy zastosowaniu kompozycji uretanowo-akrylanowych jest szybsza aniżeli polimeryzacja kationowa EP. Fakt ten wiąże się ze wzrostem lepkości całego układu. Duża lepkość zmniejsza ruchliwość łańcuchów polimerowych, co utrudnia swobodną dyfuzję poszczególnych polimerów w trakcie tworzenia sieci IPN.

Sieci IPN zostały po raz pierwszy syntetyzowane i opisane przez Millera [109] w latach 60-tych XX wieku i wykorzystywane są do dnia dzisiejszego, a dokonany przegląd literatury potwierdza, że zastosowanie techniki współprzenikania sieci polimerowych jest jedną ze skutecznych metod modyfikacji żywic epoksydowych.

Rozdział 3

Mechanizm i kinetyka reakcji sieciowania żywic epoksydowych za pomocą amin

Reakcja chemiczna, zachodząca pomiędzy grupą epoksydową a grupą aminową, polega na otwarciu pierścienia oksiranowego i przyłączeniu aminy z jednoczesnym utworzeniem grupy hydroksylowej. Podczas reakcji addycji, aminy pierwszorzędowe przekształcają się w aminy drugorzędowe, które mogą reagować z grupą epoksydową kolejnej cząsteczki żywicy. Powstały w ten sposób produkt addycji zawiera trzeciorzędowe grupy aminowe, które z kolei reagować mogą z kolejną grupą epoksydową. Pod względem reaktywności najbardziej aktywne są aminy pierwszorzędowe. Reaktywności amin wzrasta wraz ze wzrostem ich nukleofilowego charakteru [8], tj. aminy alifatyczne są bardziej nukleofilowe aniżeli aminy cykloalifatyczne czy aminy aromatyczne. Przeprowadzone badania przez Kissingera pozwoliły na określenie stosunku reaktywności drugorzędowych grup aminowych do grup pierwszorzędowych dla eteru diglicydylowego bisfenolu A, utwardzanego 4,4'-diaminodifenylometanem. Stosunek ten wynosił 0,65 [110]. Drugorzędowe aminy aromatyczne wykazują od 2 do 5 razy mniejszą reaktywność względem pierwszorzędowych amin aromatycznych [8], co jest związane z efektem podstawienia pierścienia aromatycznego.

Kortaberria i współpracownicy [111] przeprowadzili badania układu DGEBA/DDM oraz DGEBA-PMMA/DDM, potwierdzając większą reaktywność pierwszorzędowych grup aminowych w stosunku do pierścienia oksiranowego. Przy jednoczesnym użyciu dielektrycznej spektroskopii i analizy w podczerwieni oraz badań w bliskiej podczerwieni zaobserwowali, że grupy epoksydowe reagują w pierwszej kolejności z aminami pierwszorzędowymi, a dopiero po ich wyczerpaniu, epoksyd zaczyna reagować z aminą drugorzędową. Zachowanie takie jest charakterystyczne dla amin aromatycznych, w przypadku których aminy pierwszorzędowe są bardziej reaktywne niż drugorzędowe, ze względu na efekt steryczny, ograniczający reaktywność amin drugorzędowych. Aminy trzeciorzędowe, w przeciwieństwie do pierwszo- i drugorzędowych, nie mogą inicjować reakcji katalitycznej, przez wzgląd na obecność pierścienia aromatycznego, który prowadzi do ograniczenia ruchu cząsteczek w częściowo usieciowanej już żywicy [1].

Reakcje poliaddycji epoksydów z aminami były przedmiotem wielu badań. Najbardziej popularny model tej reakcji opracowany został przez Smitha (Rys. 3.1) [70] a następnie przez Horiego [112].

Model Smitha zaniedbuje różną reaktywność pierwszorzędowych i drugorzędowych grup aminowych i zakłada przebieg następujących reakcji [8]:





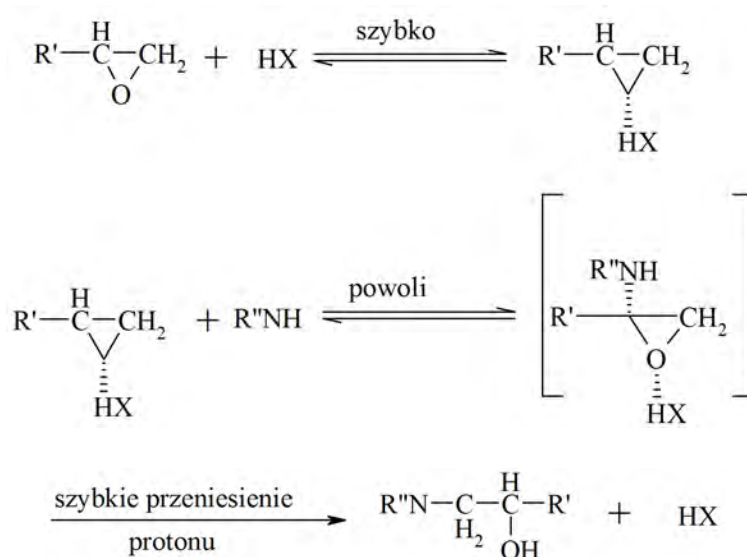
gdzie:

EP – epoksyd (żywica epoksydowa),

A' – amina,

PAd – poliaddukt,

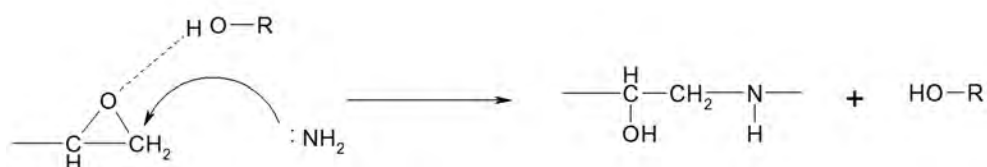
HX – katalizator.

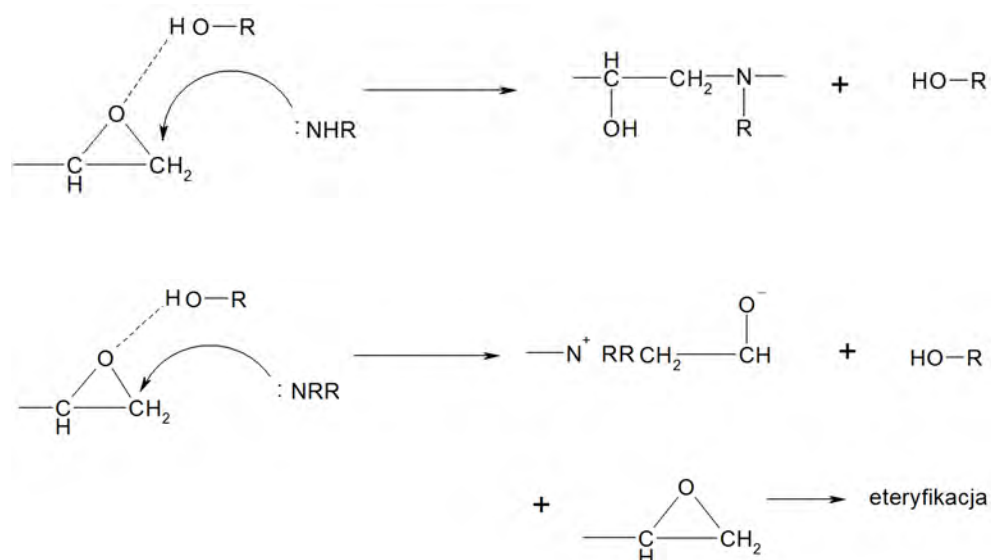


Rysunek 3.1. Schemat reakcji utwardzania epoksydów za pomocą amin wg Smitha [8, 70]

Epoksyd jest aktywowany w tzw. reakcji przed-równowagowej (XVI), która polega na utworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy atomem tlenu grupy epoksydowej a donorem protonu. Następująca po niej reakcja (XVIII) jest reakcją autokatalityczną ze względu na powstające w reakcji (XVII) i (XVIII), grupy hydroksylowe. Bardzo reaktywne aminy mogą reagować bez udziału donora protonów, który uaktywnia pierścień oksiranowy, co przedstawia reakcja (XVII) [113].

Wise i współpracownicy [114] przedstawili mechanizm autokatalitycznej reakcji utwardzania eteru diglicydyłowego bisfenolu A za pomocą amin aromatycznych: 4,4'-diaminodifenylometanem lub aniliną. Jak wiadomo grupy epoksydowe mogą reagować z aminami pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi (Rys. 3.2) [8]:



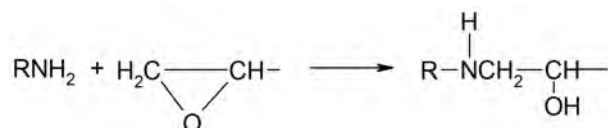


Rysunek 3.2. Reakcje utwardzania epoksydów za pomocą amin [112]

Przedstawione reakcje są katalizowane przez cząstki, które tworzą wiązanie wodorowe z atomem tlenu grupy epoksydowej, a tym samym osłabiają wiązanie C–O, co z kolei ułatwia otwarcie pierścienia oksiranowego. Katalizatorem tego typu może być każde „zanieczyszczenie”, które pełni funkcję donora protonu (np. grupy -OH w preparacie epoksydowym), jak też źródłem katalizatora mogą być związki powstające lub wykorzystywane w syntezie.

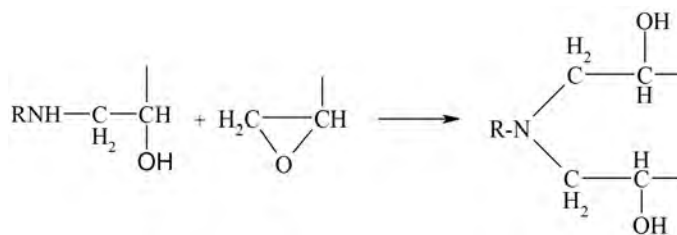
Na tej podstawie wnioskować należy, że reakcja pomiędzy grupami epoksydowymi a grupami aminowymi (Rys. 3.3) może być reakcją autokatalityczną, o czym dodatkowo świadczyć może według Lee, Shim i Kim [115], zmniejszająca się wartość energii aktywacji w miarę postępu reakcji utwardzania. Grupa hydroksylowa, powstająca w wyniku reakcji pomiędzy grupą epoksydową a aminową (Rys. 3.3 i 3.4), spełnia więc rolę katalizatora w reakcji kolejnej grupy epoksydowej z grupą aminową (Rys. 3.5). W miarę postępu reakcji wzrasta stężenie grup hydroksylowych, a co za tym idzie gwałtownie rośnie szybkość reakcji utwardzania. Obserwowane w końcowej fazie reakcji zwiększenie energii aktywacji związane jest ze wzrostem lepkości i stopnia usieciowania, co powoduje spadek ruchliwości nieprzereagowanych grup funkcyjnych.

Dietyloamina jest przykładem aminy niereagującej z epoksydami w środowisku bezwodnym. Reakcja zachodzi dopiero po dodaniu minimalnych ilości wody, metanolu, etanolu lub fenolu, które często pełnią rolę przyspieszaczy procesu utwardzania [116].

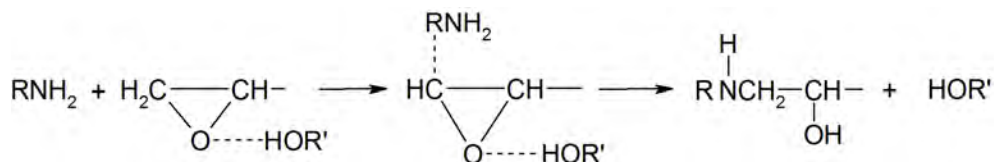


Rysunek 3.3. Schemat reakcji pomiędzy grupą epoksydową i grupą aminową – etap I

Otrzymany związek z etapu I zawiera drugorzędowe grupy aminowe. Grupy te mogą ulegać dalszym reakcjom z grupami epoksydowymi, pochodzącymi z innych cząsteczek żywicy według przedstawionego poniżej schematu:



Rysunek 3.4. Reakcja przyłączenia aminy drugorzędowej do grupy epoksydowej – etap II



Rysunek 3.5. Schemat reakcji pomiędzy grupą hydroksylową i grupą epoksydową

Sieciowanie, według reakcji z pierwszego etapu, prowadzi do powstania polimeru liniowego rozpuszczanego nawet przy dość dużych ciężarach cząsteczkowych. Dalsze sieciowanie aminami drugorzędownymi prowadzi do powstania polimeru nietopliwego i nierozpuszczalnego.

Z drugiej strony reakcję addycji aminy do grupy epoksydowej mogą katalizować donory protonów, co przedstawiają poniższe reakcje [8]:



gdzie:

- RNH_2 – amina pierwszorzędowa,
- $RR'NH$ – amina drugorzędowa,
- $RR'R''N$ – amina trzeciorzędowa,
- EP – epoksyd (żywica epoksydowa),
- EOH, ROH – cząstki będące donorami protonów (kokatalizatorem).

Stała szybkości reakcji k_1 i k_2 odnoszą się do reakcji autokatalitycznych epoksydu z aminami pierwszorzędownymi i drugorzędownymi, podczas gdy stałe szybkości k_{1c} i k_{2c} odnoszą się do reakcji katalizowanych. Zauważono, że stężenie kokatalizatora pozostaje stałe w ciągu całej reakcji, podczas gdy stężenie grup $-OH$ i $-NH_2$ zmienia się w zależności od stopnia przereagowania epoksydu. Dodatkowo badacze założyli, iż reakcja eteryfikacji (Rys. 3.4) przebiega w nieznacznym stopniu. Zmianę szybkości ilości grup epoksydowych opisano za pomocą poniższego wzoru (3.1). W powyższym równaniu dwa pierwsze człony po prawej stronie reprezentują reakcję autokatalityczną, a dwa ostatnie reakcję inicjowaną kokatalizatorem.

$$-\frac{dE}{dt} = k_1 \times EP \times A'_1 \times [OH] + k_2 \times EP \times A'_2 \times [OH] + k_{1c} \times EP \times A'_1 \times C_0 + k_{2c} \times EP \times A'_2 \times C_0, \quad (3.1)$$

gdzie:

EP – stężenie epoksydu (stężenie żywicy epoksydowej),

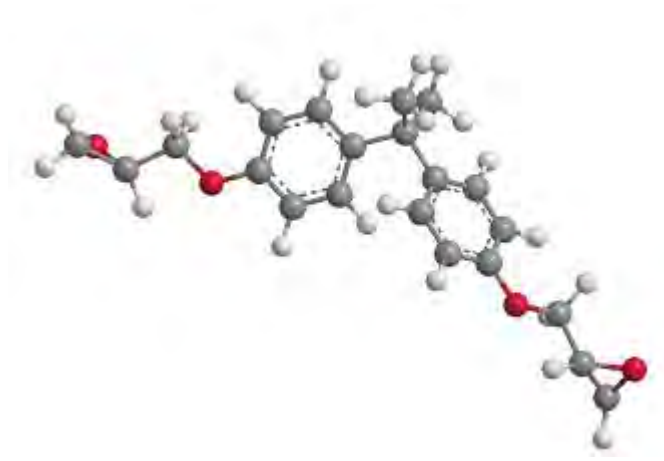
A'_1 – stężenie aminy pierwszorzędowej,

A'_2 – stężenie aminy drugorzędowej,

C_0 – stała wartość stężenia kokatalizatora,

$[OH]$ – stężenie grup -OH powstających w trakcie reakcji.

Sieć przestrzenna powstająca w wyniku sieciowania diaminami aromatycznymi, alifatycznymi przedstawiona została w pracy Cockera [33].



CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rozdział 4

Metodyka przeprowadzonych badań

Modyfikowano układ epoksydowy będący eterem diglicydylowym bisfenolu A usieciowanym za pomocą 4,4'-diaminodifenylometanu. Wyboru odpowiedniego stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych (E/A) dokonano na podstawie wstępnych badań właściwości mechanicznych próbek otrzymanych przy stosunkach E/A zmienianych w zakresie od 0,5 do 4,0.

Proces syntezy układów modyfikowanych akrylanami, prepolimerem uretanowym oraz równocześnie akrylanami i prepolimerem uretanowym opisano w podrozdziale 4.3.

Uzyskane układy scharakteryzowano na podstawie technik pomiarowych opisanych w podrozdziale 4.2, takich jak:

- analiza spektroskopowa w podczerwieni z transformacją Fouriera,
- analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych, na podstawie których wykonano obliczenia ciężaru cząsteczkowego odcinków łańcuchów polimerów pomiędzy węzłami sieci,
- pomiary wielkości fizycznych: gęstość, twardość i udarność żywic epoksydowych,
- pomiary statycznych właściwości mechanicznych: przy rozciąganiu i przy zginaniu.

Część eksperymentalna zawiera również opis zastosowanych metod, w punkcie 4.2.8.1, do określenia parametrów kinetycznych sieciowania układów DGEBA/modyfikator akrylowy oraz DGEBA/modyfikator akrylowy/utwardzacz.

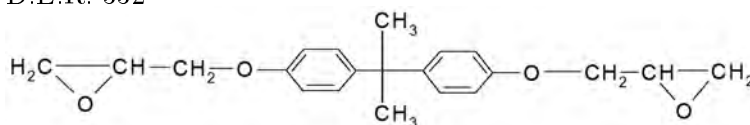
4.1. Charakterystyka stosowanych substratów

Charakterystyka DGEBA

nazwa substancji eter diglicydyłowy bisfenolu A (DGEBA)

nazwa handlowa D.E.R. 332

wzór chemiczny



ciężar cząsteczkowy 340,4

producent Aldrich-Sigma Sp. z o.o.

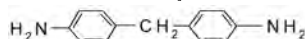
sposób przygotowania stopienie monomeru w temp. ok. 65⁰C

czystość 98%

Charakterystyka DDM

nazwa substancji diaminodifenylometan (DDM)

wzór chemiczny



ciężar cząsteczkowy 198,3

producent Aldrich-Sigma Sp. z o.o.

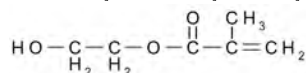
sposób przygotowania dodawany do żywicy po uprzednim stopieniu w temp. ~95⁰C

czystość 98%

Charakterystyka HEMA

nazwa substancji metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA)

wzór chemiczny



ciężar cząsteczkowy 130,14

producent Aldrich-Sigma Sp. z o.o.

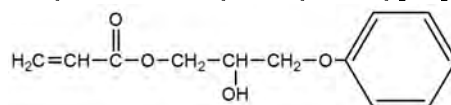
sposób przygotowania ogrzewany do temp. 45⁰C przed dodaniem do żywicy

czystość 98%

Charakterystyka FHPA

nazwa substancji akrylan 3-fenoksy- 2-hydroksypropylu (FHPA)

wzór chemiczny



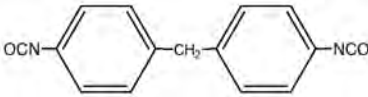
ciężar cząsteczkowy 222,24

producent Aldrich-Sigma Sp. z o.o.

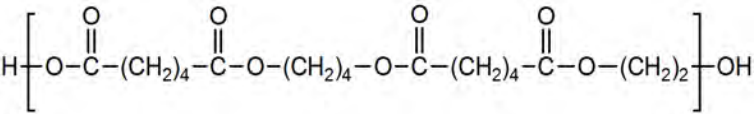
sposób przygotowania ogrzewany do temp. 45⁰C przed dodaniem do żywicy

czystość 98%

Charakterystyka MDI

nazwa substancji	4,4' - diizocyanianidifenylometanu (MDI)
wzór chemiczny	
ciężar cząsteczkowy	250,24
producent	Borsdochem
sposób przygotowania	używany po uprzednim stopieniu w temp. 45 ⁰ C
czystość	98%

Charakterystyka POLESU 55/20

nazwa substancji	oligo(adypinian etylenowo-butylenowy) (POLES 55/20)
wzór chemiczny	
ciężar cząsteczkowy	2000, $L_{OH}=56,3$ mg KOH/g
producent	Zachem
sposób przygotowania	osuszany przez 3 godz. w temp. 100 ⁰ C pod ciśnieniem (20÷27) hPa
czystość	98%

4.2. Aparatura i techniki badawcze

4.2.1. Analiza spektroskopowa w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Analiza spektroskopowa w podczerwieni wykonana została na aparacie Thermo Electron Corporation – Nicolet 8700 w Pracowni Spektroskopowej Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej. Aparat wyposażony jest w przystawkę Specac Golden Gate – przystawka jednodobiciowa z kryształem diamentowym ATR.

Widma zarejestrowane zostały w temperaturze pokojowej, w zakresie liczby falowej $(500 \div 4500) \text{ cm}^{-1}$.

4.2.2. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA)

Pomiary analizy termiczno-dynamicznych właściwości mechanicznych wykonano dla próbek o wymiarach $50 \times 10 \times (2 \div 3) \text{ mm}$. Zastosowana została głowica typu „standard” z dociskiem 45 cNm, natomiast dla próbek o stosunku $E/A=1,0$ zastosowano docisk 60 cNm. Przed wykonaniem właściwych pomiarów temperaturowych ustalono liniowy zakres lepkościowej odpowiedzi badanego materiału. Pomiar polegał na poddaniu badanych próbek określonym obciążeniom przy stałej prędkości ogrzewania równej $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ z zastosowaniem wymuszonych drgań stałoaamplitudowych o częstotliwości 10 Hz. Do pomiaru temperatury zastosowano termoparę a pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur $(30 \div 240) ^{\circ}\text{C}$. Temperaturę zeszklenia – T_g , określono jako temperaturę maksimum pikę tangensa kąta stratności – $\text{tg } \delta$, wynik analizy stanowiły również zależności temperaturowe dynamicznego modułu zachowawczego – G' oraz dynamicznego modułu stratności – G'' .

Badania DMTA wykonano na aparacie Ares Rheometric Scientific w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

4.2.2.1. Obliczanie ciężaru cząsteczkowego odcinków łańcuchów polimerów pomiędzy węzłami sieci

Gęstość usieciowania określono na podstawie wyników otrzymanych z analizy DMTA. Na podstawie wykresów DMTA odczytano wartości modułu G' w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia, w której ustala się stała wartość tangensa kąta stratności – $\text{tg } \delta$ [118]÷[120]. Wartość gęstości ν_e wyliczono w oparciu o wzór:

$$\nu_e = \frac{G'}{RT} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right], \quad (4.1)$$

gdzie:

- G' – moduł zachowawczy [Pa] w temperaturze T,
- R – stała gazowa, $R=8,314 \text{ [J/(mol}\times\text{K)]}$,
- T – temperatura [K] .

Na podstawie znajomości gęstości usieciowania ν_e i gęstości polimeru (wyznaczonej metodą Westphala–Mohra) ρ , obliczono średni ciężar cząsteczkowy łańcuchów polimerowych pomiędzy węzłami sieci \overline{M}_c :

$$\overline{M}_c = \frac{\rho}{\nu_e} \left[\frac{g}{mol} \right], \quad (4.2)$$

gdzie:

- ν_e – gęstość usieciowania [mol/cm³],
- ρ – gęstość polimeru [g/cm³].

4.2.3. Pomiary gęstości

Pomiar gęstości polegał na zastosowaniu wagi Westphala – Mohra [117].

Pomiaru dokonano w temperaturze pokojowej. Wartość gęstości analizowanych materiałów obliczono w oparciu o wzór:

$$\rho = \frac{m'_0 - m'_1}{m'_2 - m'_1} \times \rho_{ci} \left[\frac{g}{cm^3} \right], \quad (4.3)$$

gdzie:

- m'_0 – zrównoważenie wagi bez próbki,
- m'_1 – pomiar próbki w powietrzu,
- m'_2 – pomiar próbki w cieczy imersyjnej,
- ρ_{ci} – gęstość cieczy imersyjnej [g/cm³].

4.2.4. Pomiary twardości

Pomiaru twardości dokonano na aparacie Zwick–Roell, model HPE. Zastosowane obciążenie wynosiło 50 N, zaś czas odczytu 3 sek. Twardość rejestrowana była w skali Shore'a D. Wynik końcowy uśredniono z 10 pomiarów.

Badania wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

4.2.5. Pomiary udarności

Pomiaru udarności dokonano na aparacie Charpy'ego firmy VEB Werkstoffprüfmaschinen, Leipzig. Zastosowano młoty o sile 0,05 kpm/400/66/36 i 0,4 kpm/400/66/36. Rozstaw podpór 40 mm. Udarność wyznaczono metodą Charpy'ego bez karbu. Wynik końcowy uśredniono z 3 pomiarów.

Wyniki obliczono ze wzoru:

$$U = \frac{P}{S} \times 10^3 \left[\frac{kJ}{m^2} \right], \quad (4.4)$$

gdzie:

- U – udarność [kJ/m²],
- P – praca potrzebna do złamania próbki [kpm],
- S – pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki [mm²].

Przed wykonaniem obliczeń należy wykonać przeliczenie kpm na kJ w następujący sposób: kpm = 9,80665 Nm.

Badania wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

4.2.6. Pomiary statycznych właściwości mechanicznych przy rozciąganiu

Pomiaru statycznych właściwości mechanicznych przy rozciąganiu dokonano na maszynie wytrzymałościowej typu ProLine Zwick–Roell model ZO20 zaopatrzonej w oprzyrządowanie służące do wykonania prób rozciągania [121]. Usieciowane układy niezmodyfikowane i zmodyfikowane poddano rozciąganiu z szybkością $\nu=300$ mm/min (dla układów niezmodyfikowanych i modyfikowanych akrylanami) oraz $\nu=50$ mm/min (dla układów modyfikowanych prepolimerem uretanowym), w temperaturze pokojowej. Wynik końcowy badań naprężenia oraz wydłużenia w chwili zerwania uśredniono z 3 niezależnych pomiarów dla każdego z otrzymanych układów. Badaniom poddano próbki o kształcie pasków o wymiarach 10 mm×4 mm.

Badania wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

4.2.7. Pomiary statycznych właściwości mechanicznych przy zginaniu

Pomiaru statycznych właściwości mechanicznych przy zginaniu dokonano na maszynie wytrzymałościowej typu ProLine Zwick–Roell model ZO20 zaopatrzonej w oprzyrządowanie, służące do wykonania prób zginania [122]. Pomiaru dokonano przy rozstawie podpór 100 mm w temperaturze pokojowej. Wynik końcowy uśredniono z 3 niezależnych pomiarów dla każdego z otrzymanych układów. Badaniom poddano próbki o kształcie pasków o wymiarach 10 mm×4 mm.

Badania wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

4.2.8. Wyznaczanie parametrów kinetyki reakcji sieciowania na podstawie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

Przebieg sieciowania eteru diglicydylowego bisfenolu A za pomocą diaminodifenylometanu, niezmodyfikowanych i zmodyfikowanych akrylanami oraz kinetykę reakcji przyłączenia akrylanu do badanych układów przeprowadzano wykorzystując metodę skaningową kalorymetrii różnicowej (DSC). Proces prowadzono w warunkach dynamicznych, przy różnych prędkościach ogrzewania (5, 10, 15, 20)⁰C/min. Próbki do badań przygotowano przez dokładne zmieszanie odpowiedniej ilości stopionego w temperaturze 95⁰C diaminodifenylometanu (DDM) z ogrzaną do temperatury około 60⁰C żywicą epoksydową. Po dokładnym wymieszaniu składników, kompozycję umieszczono w lodówce, w temperaturze 4⁰C, w celu zatrzymania postępu reakcji. Z ochłodzonej kompozycji pobierano próbki o masie (10÷20)mg do standardowych aluminiowych naczynek z pokrywkami. Naczynka umieszczono w aparacie DSC i prowadzono dynamiczne utwardzanie zgodnie z programem:

- Krok 1:** utrzymywanie izotermiczne próbki w temperaturze $T = -5^{\circ}\text{C}$ w ciągu 3 minut.
- Krok 2:** ogrzewanie próbki w zakresie temperatur od -5°C do 250°C z odpowiednią prędkością ogrzewania β [(5, 10, 15, 20) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$].
- Krok 3:** izotermiczne utrzymywanie próbki w temperaturze $T=250^{\circ}\text{C}$ przez 1 minutę.
- Krok 4:** szybkie ochłodzenie próbki o temperatury 25°C z prędkością $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Krok 5:** izotermiczne utrzymywanie próbki w temperaturze 25°C przez 3 minuty.
- Krok 6:** ogrzewanie próbki od 25°C do 250°C z prędkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pomiaru efektów cieplnych sieciowania dokonano przy użyciu aparatu firmy Perkin–Elmer DSC7.

Badania wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

4.2.8.1. Metody określania kinetyki reakcji sieciowania w warunkach dynamicznych

4.2.8.1.1 Metoda Kissingera

Metoda Kissingera jest metodą wymagającą wykreślenia diagramów DSC dla różnych prędkości ogrzewania β . Dzięki niej określić można energię aktywacji E_a oraz wartość $\ln A$, gdzie A to współczynnik przedwykładniczy w równaniu Arrheniusa, nie umożliwia ona jednakże określenia rzędu reakcji n .

Ogólne równanie Kissingera ma postać [123]:

$$-\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{T_p}, \quad (4.5)$$

gdzie:

- β – prędkość ogrzewania [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$],
- T_p – temperatura odpowiadająca ekstremum piku [K],
- A – współczynnik przedwykładniczy równania Arrheniusa [min^{-1}].

Metoda Kissingera zakłada, że dla materiałów termoutwardzalnych stopień przemiany odpowiadający ekstremum piku a_p jest stały i niezależny od prędkości ogrzewania [124, 125].

Energię aktywacji E_a określa się w oparciu o podany poniżej wzór:

$$\frac{d[\ln(\frac{\beta}{T_p^2})]}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E_a}{R}, \quad (4.6)$$

gdzie:

- E_a – energia aktywacji [kJ/mol],
- β – prędkość ogrzewania [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$],
- T_p – temperatura odpowiadająca ekstremum piku [K],
- R – stała gazowa, $R=8,314$ [J/(mol \times K)].

Wyznaczenie energii aktywacji polega na sporządzeniu wykresu zależności:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right), \quad (4.7)$$

i oszacowaniu wartości E_a na podstawie współczynnika kierunkowego prostej. Wartość $\ln A$ określa się w oparciu o wyraz wolny równania prostej (w załączniku Z-1 zamieszczono przykład dotyczący wyznaczenia wartości parametrów kinetyki reakcji sieciowania metodą Kissingera a uzyskane wyniki opisane zostały w rozdziale 5.7.2).

4.2.8.1.2 Metoda Doyle'a

Metoda Doyle'a [126] pozwala na określenie energii aktywacji E_a dla określonego stopnia przemiany α . Funkcja wielomianowa wg Doyle'a [127] ma postać:

$$P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{R}{E_a} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT, \quad (4.8)$$

założono, iż dla wartości $20 < \frac{E_a}{RT} < 60$ równanie 4.8 przyjmuje następującą postać:

$$\ln P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -5,330 - 1,0516 \times \frac{E_a}{RT}, \quad (4.9)$$

Postać ogólną równania 4.9 można przedstawić postaci:

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - 5,330 - \ln \frac{R}{E_a} - 1,0516 \times \frac{E_a}{RT}, \quad (4.10)$$

Równanie 4.11, które przedstawia zależność między prędkością ogrzewania a temperaturą $T(\alpha)$ odpowiadającą danemu stopniowi przemiany α przyjmuje następującą postać:

$$\ln \beta = X - 1,0516 \times \frac{E_a}{R \times T(\alpha)}, \quad (4.11)$$

gdzie:

- X – wartość stała,
- $T(\alpha)$ – temperatura odpowiadająca danemu stopniowi przemiany [K],
- E_a – energia aktywacji [kJ/mol],
- R – stała gazowa, $R=8,314$ [J/(mol×K)].

Otrzymane wartości energii aktywacji są porównywalne z energią aktywacji otrzymaną w metodzie Kissingera (w załączniku Z-2 zamieszczono przykład dotyczący wyznaczenia wartości parametrów kinetyki reakcji sieciowania metodą Doyle'a a uzyskane wyniki opisane zostały w podrozdziale 5.7.2.2).

4.2.8.1.3 Metoda Ozawy

Metoda Ozawy [136] jest jedną z najczęściej stosowanych metod określania parametrów kinetycznych: energię aktywacji, rząd reakcji oraz współczynnik przedwykładniczy równania Arrheniusa na podstawie pomiarów DSC.

Metoda Ozawy zakłada stałość E_a dla danej prędkości ogrzewania oraz określa prostą zależność między wymienionymi parametrami a temperaturą dla określonego stopnia przemiany.

Podstawową zależność między stopniem przemiany a temperaturą prezentuje równanie 4.12:

$$\ln \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} + \ln \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT, \quad (4.12)$$

natomiast zależność między prędkością ogrzewania a temperaturą, w której przypada ekstremum egzotermicznego pikę (T_p) wyrażona jest wzorem [115]:

$$\frac{d(-\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{1,052 \times E_a}{R}, \quad (4.13)$$

gdzie:

β – prędkość ogrzewania [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$],

T_p – temperatura ekstremum pikę [K],

R – stała gazowa, $R=8,314$ [J/(mol \times K)].

Energię aktywacji, którą przyjmuje się stałą dla danej prędkości ogrzewania, wyznacza się poprzez wykreślenie zależności przedstawionej równaniem 4.14:

$$-\ln\beta = f\left(\frac{1000}{T_p}\right). \quad (4.14)$$

Z przekształcenia wzoru 4.9 otrzymujemy równanie określające wartość E_a :

$$E_a = \frac{R}{1,052} \times \frac{d(-\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)}, \quad (4.15)$$

Zhou i współpracownicy [128] dla żywic termoutwardzalnych, z reakcją autokatalityczną określili poniższe zależności:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \times m \times (1 - \alpha) + m \times \ln\alpha, \quad (4.16)$$

$$\ln\left[\frac{d(1 - \alpha)}{dt}\right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \times \ln\alpha + n \times m \times \ln(1 - \alpha), \quad (4.17)$$

Przyjmując, że:

Wartość I = 4.16 - 4.17

Wartość II = 4.16 + 4.17

Otrzymali odpowiednio:

$$\text{Wartość I} = \left[\left(\frac{E_a}{RT} \right) + \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \right] - \left[\left(\frac{E_a}{RT} \right) + \ln\left(\frac{d\alpha'}{dt}\right) \right] = (n - m) \times \ln\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right), \quad (4.18)$$

$$\text{Wartość II} = \left[\left(\frac{E_a}{RT} \right) + \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right] + \left[\left(\frac{E_a}{RT} \right) + \ln \left(\frac{d\alpha'}{dt} \right) \right] = 2\ln A + (m+n) \times \ln[\alpha(1-\alpha)]. \quad (4.19)$$

Z wykresu zależności: *Wartość I* = $f(\ln \frac{1-\alpha}{\alpha})$ określono wartość $(n-m)$ na podstawie wartości współczynnika kierunkowego wykreślonej prostej; natomiast na podstawie zależności: *Wartość II* = $f[\ln(\alpha \times (1-\alpha))]$ wyznaczono n oraz $\ln A$, odpowiednio z nachylenia prostej i wyrazu wolnego. Określając wartości: E_a , A , n , m , ogólne równanie kinetyki badanego układu można przedstawić w następującej postaci:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times (1-\alpha)^n \times \alpha; \quad \alpha \in (0, 1). \quad (4.20)$$

Załącznik Z-3 prezentuje przykładowe wyznaczenie wartości parametrów kinetyki reakcji sieciowania metodą Ozawy a uzyskane wyniki zamieszczono w podrozdziale 5.7.2.3.

4.3. Proces syntezy kompozycji epoksydowych

Prace nad syntezą układów epoksydowych prowadzona była w czterech etapach. Pierwszy etap polegał na syntezie układów niezmodyfikowanych żywicy epoksydowej sieciowanych diaminodifenyloetanem przy różnych stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych E/A .

Drugi etap polegał na syntezie dwóch równoległych układów zmodyfikowanych akrylanami żywic epoksydowych sieciowanych diaminodifenyloetanem:

- DGEBA/HEMA/DDM,
- DGEBA/FHPA/DDM.

Trzeci etap polegał na syntezie układu zmodyfikowanej żywicy epoksydowej prepolimerem uretanowym sieciowanej diaminodifenyloetanem.

Czwarty etap to synteza układów żywic epoksydowych modyfikowanych zarówno akrylanami jak i prepolimerem uretanowym sieciowanych diaminodifenyloetanem:

- DGEBA/HEMA/*p*-PU/DDM,
- DGEBA/FHPA/*p*-PU/DDM.

4.3.1. Synteza układów niezmodyfikowanych żywic epoksydowych – etap I

Otrzymanie niezmodyfikowanych kompozycji epoksydowych, składających się z DGEBA i DDM, polegało na bezpośrednim zmieszaniu odpowiedniej ilości żywicy ogrzanej uprzednio do temperatury ok. 70°C oraz stopionego w temperaturze 95°C DDM. Całość intensywnie mieszano przez około 7 minut, po czym wylano do form, zawierających ciekłą warstwę oddzielnika silikonowego i ogrzanych do zadanej temperatury, a następnie umieszczono w cieplarni na 20 h w temperaturze 40°C. Po tym czasie rozpoczęto ostateczne wygrzewanie odpowiednio 2 h, 4 h, i 6 h w temperaturze 110°C.

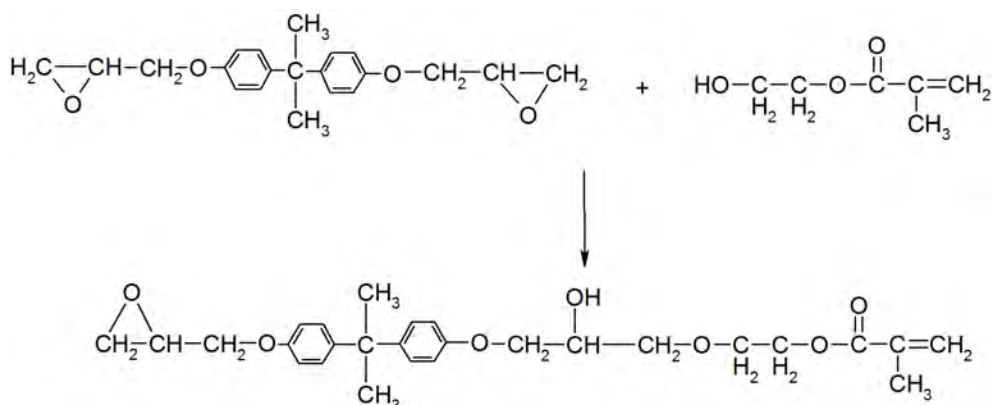
W etapie pierwszym otrzymywano układy o następujących stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych $E/A = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0$.

4.3.2. Synteza układów żywic epoksydowych zmodyfikowanych akrylanami - etap II

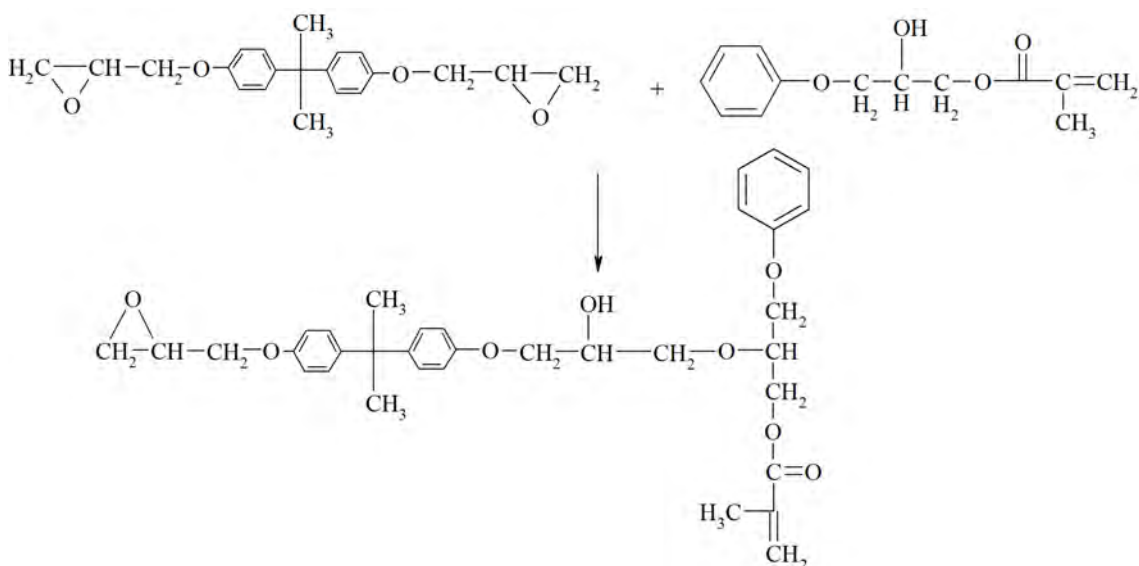
Do etapu drugiego wybrano układy przy stosunkach molowych DGEBA/DDM (E/A)=1,5; 2,0; które modyfikowano HEMA oraz FHPA w ilościach: 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5%; 3,0% wagowych w stosunku do użytej żywicy. Kompozycje wygrzewano przez 2 h, 4 h, 6 h w temperaturze 110⁰C.

Syntezę utwardzonych zmodyfikowanych kompozycji epoksydowych prowadzono dwustopniowo.

Stopień I – polegał na utworzeniu układów DGEBA/HEMA (Rys. 4.1) i DGEBA/FHPA (Rys. 4.2) po bezpośrednim zmieszaniu eteru diglicydylowego bisfenolu A odpowiednio z metakrylanem 2-hydroksyetylu lub akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropyłu. Modyfikatory akrylowe HEMA lub FHPA stosowano w ilościach 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5%; 3,0%; 5,0%; 7,0% wagowych w stosunku do ilości użytej żywicy. Żywicę epoksydową przed zmieszaniem ogrzewano w zakresie temperaturowym od 50⁰C do 60⁰C. Ogrzewanie to miało na celu zapobieganiu krystalizacji stopionego utwardzacza. Całość intensywnie mieszano przez 7 minut.

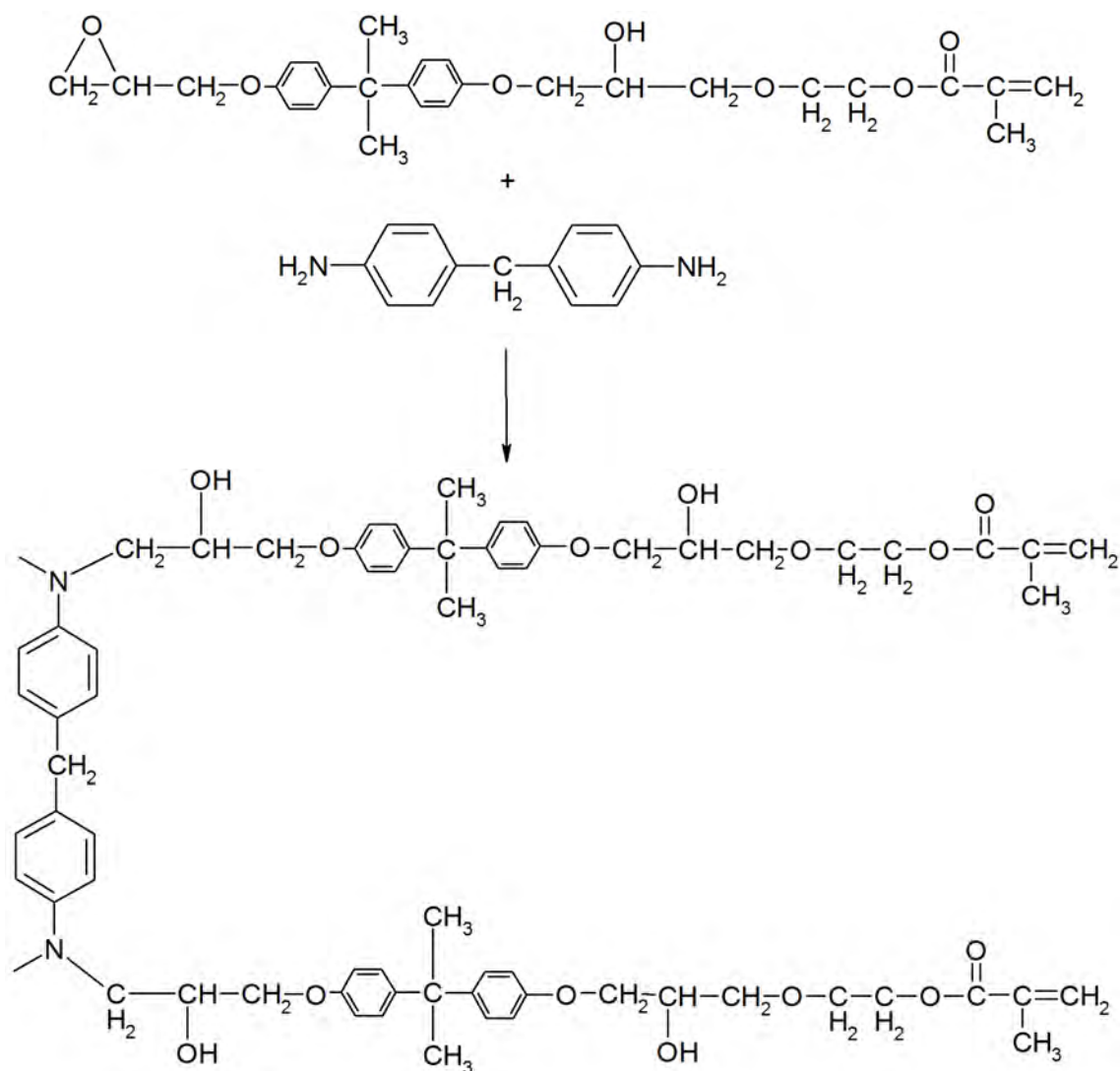


Rysunek 4.1. Stopień I–utworzenie układu DGEBA/HEMA wg [129]



Rysunek 4.2. Stopień I–utworzenie układu DGEBA/FHPA

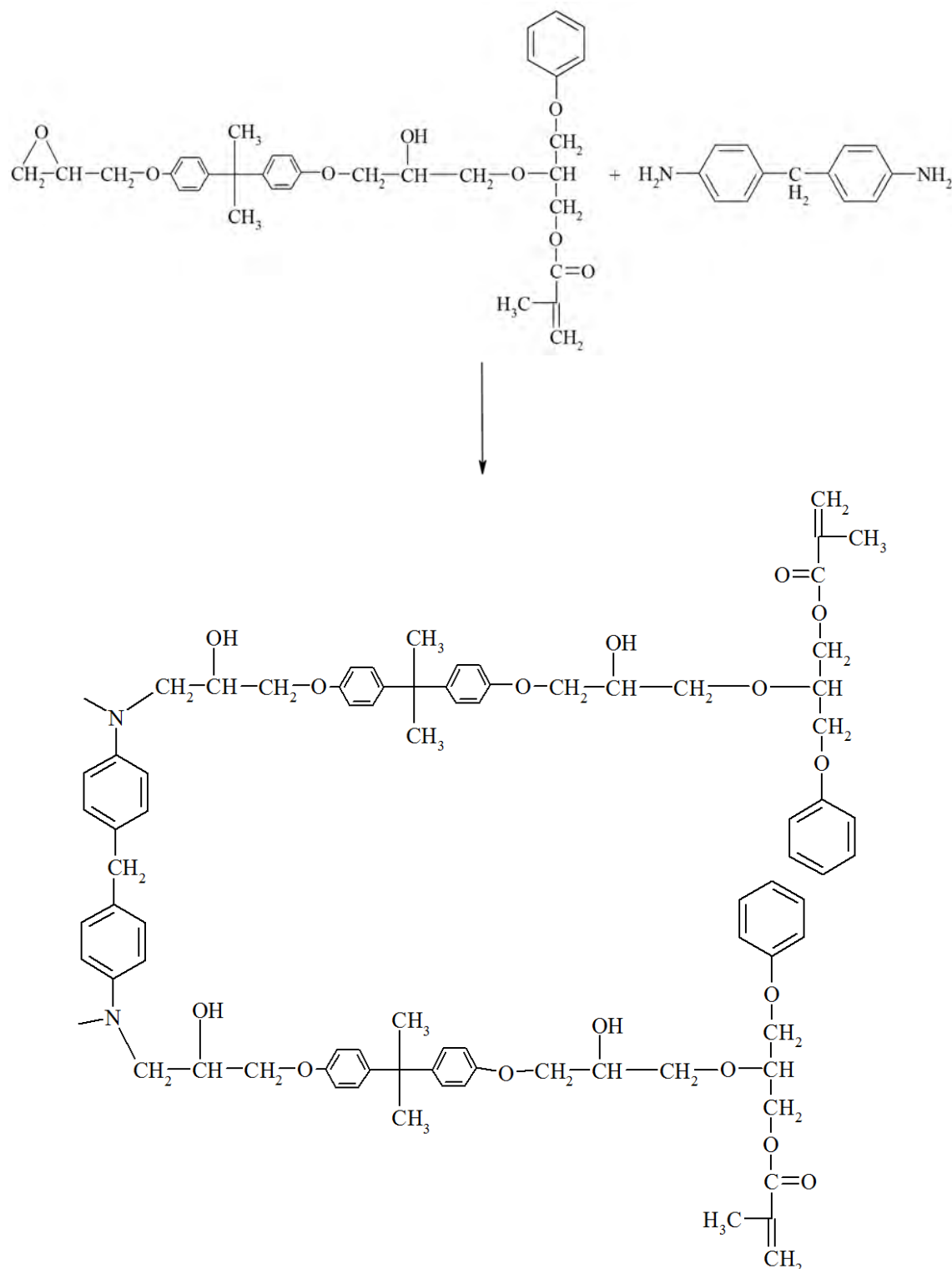
Stopień II (Rys. 4.3 i 4.4) polegał na bezpośrednim zmieszaniu układu otrzymanego w pierwszej części etapu II z roztopionym w temperaturze ok. 100°C diaminodifenylo-metanem. Całość intensywnie mieszano przez około 7 minut, po czym wylano do form, zawierających cienką warstwę oddzielnika silikonowego i ogrzanych do zadanej temperatury, a następnie umieszczono w cieplarni na 20 h w temperaturze 40°C. Po tym czasie rozpoczęto ostateczne wygrzewanie odpowiednio 2 h, 4 h, i 6 h w temperaturze 110°C. Kompozycje DGEBA/DDM przygotowywano w dwóch stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=1,5$ i $2,0$.



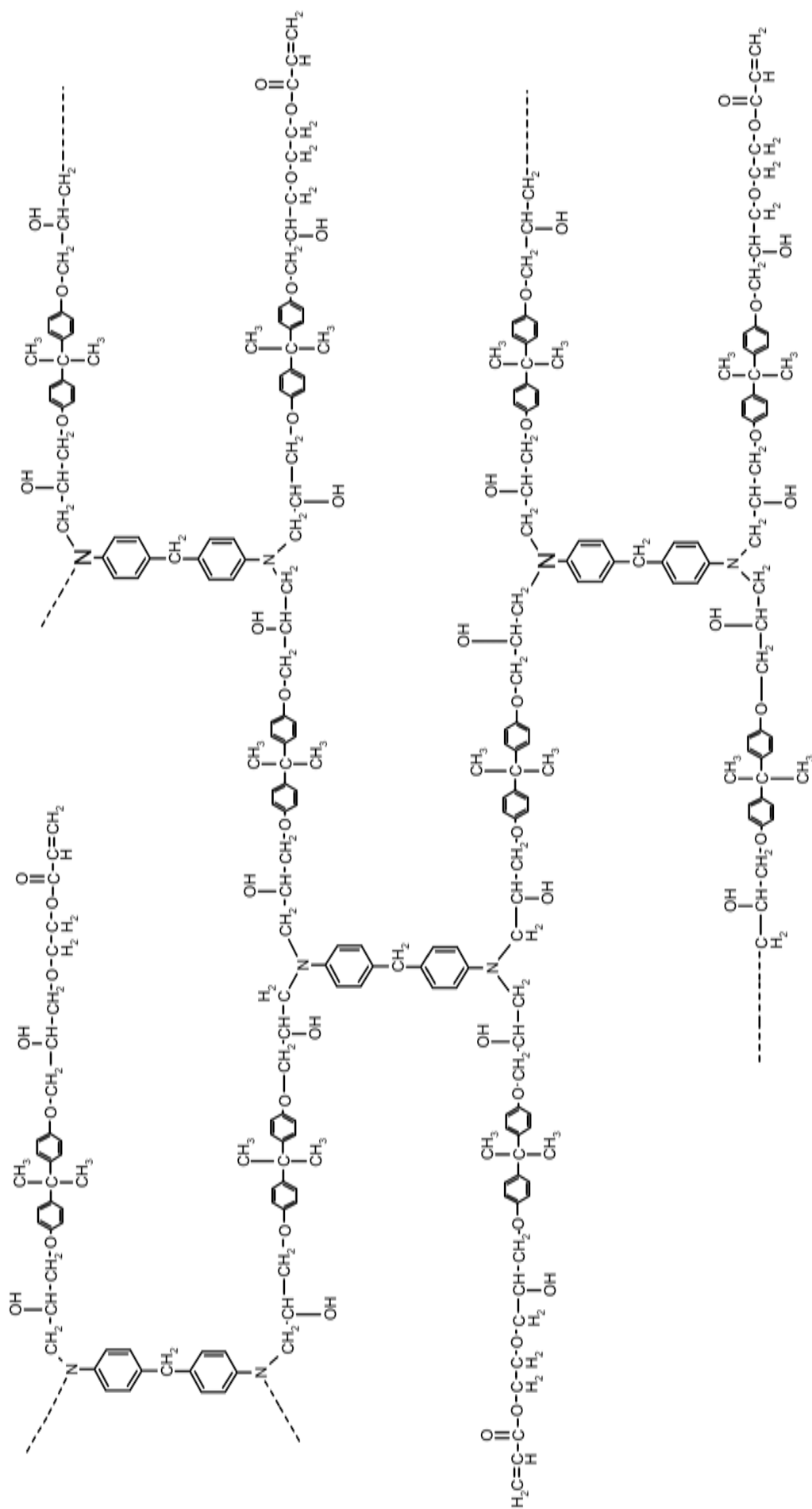
Rysunek 4.3. Stopień II—utworzenie układu DGEBA/HEMA/DDM

W wyniku tak przeprowadzonej reakcji sieciowania eteru diglicydyowego bisfenolu A zmodyfikowanego za pomocą metakrylanu 2-hydroksyetylu lub akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu otrzymano wielkocząsteczkowe łańcuchy.

Łańcuchy te ulegają dalszemu sieciowaniu, w wyniku czego powstają usieciowane wielocząsteczkowe układy pokazane na Rys. 4.5.



Rysunek 4.4. Stopień II-utworzenie układu DGEBA/FHPA/DDM



Rysunek 4.5. Fragment struktury usieciowanej DDM zmodyfikowanej HEMA żywicy epoksydowej wg [91]

4.3.3. Synteza układów żywic epoksydowych zmodyfikowanych prepolimerem uretanowym - etap III

Etap trzeci podzielony został na dwie części, syntezę prepolimeru uretanowego (*p*-PU) oraz syntezę układów DGEBA/*p*-PU/DDM.

Synteza prepolimeru uretanowego (*p*-PU).

Do reaktora szklanego o pojemności 2000 cm³, który zaopatrzone w termometr i mieszadło mechaniczne, odważono określoną ilość oligomerolu POLES 55/20. Następnie za pomocą płyty grzejnej z regulatorem mocy ogrzewano go do około 100°C. W celu pozbycia się wody z oligomerolu zamknięto reaktor i utrzymując temperaturę na poziomie 90°C, mieszano pod obniżonym ciśnieniem rzędu (20÷27) hPa przez około dwie godziny, aż do zaniku widocznych pęcherzyków gazu. Po upływie dwóch godzin wyłączono ogrzewanie, a następnie schłodzono oligomerol do temperatury około 60°C i przywracano w reaktorze ciśnienie atmosferyczne. W kolejnym etapie, intensywnie mieszając, dodano odważoną ilość ciekłego i zdekantowanego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) ogrzanego do temperatury 50°C. Ilość moli MDI potrzebnego do otrzymania 6% NCO w prepolimerze uretanowym obliczono ze wzoru 4.21:

$$\%NCO = \frac{(2n - 2) \times 42}{250n - 2000}, \quad (4.21)$$

gdzie:

$\%NCO$ – zawartość grup izocyjanianowych,

n – liczba moli MDI.

Reagującą mieszaninę ogrzewano w temperaturze 85°C przez 90 minut, a następnie przez około 60 minut pod obniżonym ciśnieniem. Po tym czasie zbadano procentową zawartość wolnych grup NCO według poniższego opisu analitycznego. Reakcjom ubocznym zapobiegano poprzez wykorzystaniu kwasu ortofosforowego, dodawanego w ilości 0,03%.

Oznaczanie stężenia wolnych grup izocyjanianowych w diizocyjanianach i prepolimerach uretanowych metodą równoważnika aminowego

W kolbie Erlenmeyera o pojemności 250 cm³ odważono około 0,5 g badanej substancji (prepolimer) z dokładnością do 0,2 mg i rozpuszczono w 7 cm³ 0,5 N roztworze dibutyloaminy w chlorobenzenie, następnie do roztworu dodano 30 cm³ acetonu. Po rozpuszczeniu próbki prepolimeru uretanowego nadmiar *N*-dibutyloaminy miareczkowano przy wykorzystaniu 0,1 M roztworu kwasu solnego wobec błękitu bromofenylowego, użytego jako wskaźnika do zmiany zabarwienia z granatowego na żółtozielony. Zawartość wolnych grup izocyjanianowych wyliczono ze wzoru [130]:

$$\%NCO = \frac{0,0042 \times (V_1 - V_2)}{m} \times 100\%, \quad (4.22)$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu kwasu solnego zużyta do zmiareczkowania ślepej próby [cm³],

V_2 – objętość roztworu kwasu solnego zużyta do zmiareczkowania próby [cm³],

m – masa odważonej próbki [g].

Synteza układów DGEBA/p-PU/DDM.

Układ DGEBA/p-PU przygotowano w wyniku bezpośredniego zmieszania eteru diglicydylowego bisfenolu A z prepolimerem uretanowym użytym w ilości 5%, 10%, 15% wagowych w przeliczeniu na żywicę epoksydową. Całość intensywnie mieszano przez około 7 minut, po czym wprowadzono diaminodifenylometan (DDM). Kompozycje DGEBA/DDM przygotowywano w dwóch stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=3,0$ i $4,0$. Tak przygotowane próby wylano do form, zawierających cienką warstwę oddzielnika silikonowego i ogrzanych do zadanej temperatury, a następnie umieszczono w suszarce na 20 h w temperaturze 40°C . Po tym czasie rozpoczęto ostateczne wygrzewanie przez 4 h w temperaturze 110°C .

Sposób przygotowania diaminodifenylometanu przedstawiono w opisie etapu pierwszego.

4.3.4. Synteza układów żywic epoksydowych zmodyfikowanych prepolimerem uretanowym oraz akrylanami - etap IV

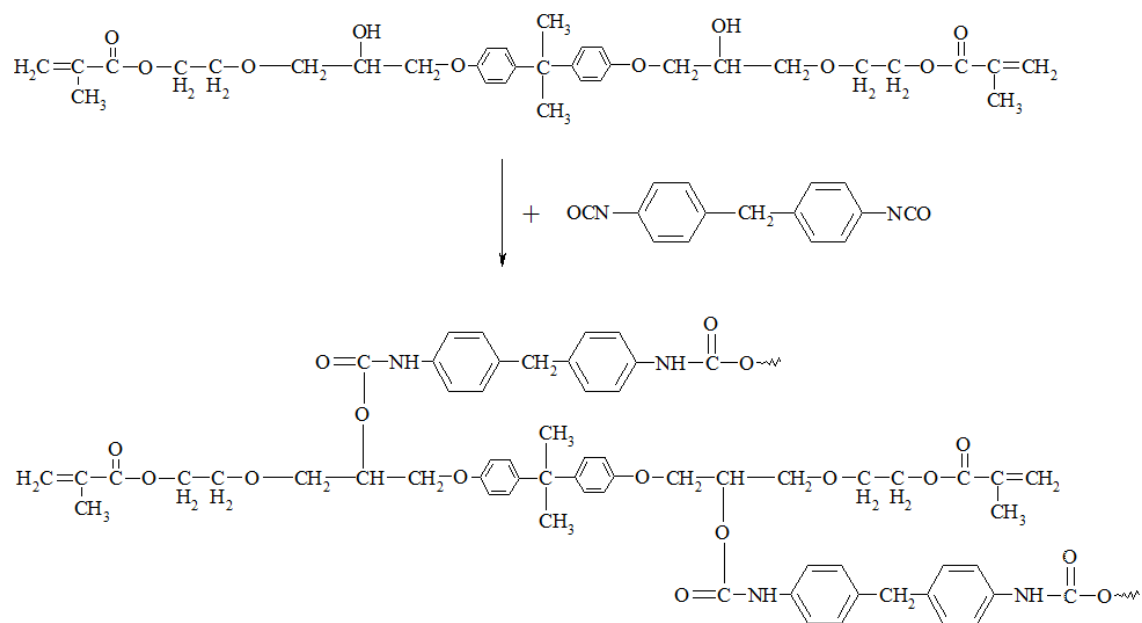
Etap czwarty został podzielony na trzy części.

Część pierwszą stanowiło przygotowanie układów DGEBA/HEMA i DGEBA/FHPA, zgodnie z opisem zaprezentowanym w etapie drugim. Modyfikatora HEMA używano w ilości 1% i 7% w stosunku do żywicy, natomiast FHPA w ilości 2,5% i 5% do żywicy.

Część drugą stanowiło przygotowanie układów DGEBA/HEMA/p-PU i DGEBA/FHPA/p-PU. Do kompozycji DGEBA/modyfikator akrylowy dodawano prepolimeru uretanowego w ilości 5%, 10%, 15% wagowych w stosunku do żywicy epoksydowej. Całość intensywnie mieszano przez około 7 minut.

Część trzecią etapu czwartego stanowiło dodanie roztopionego w temperaturze 95°C utwardzacza aminowego do żywicy epoksydowej, zawierającej modyfikator akrylowy i prepolimer uretanowy. Utwardzacz diaminodifenylometrylowy wprowadzano w stosunku do żywicy epoksydowej w ilości grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=3,0$ i $4,0$ (Rys. 4.6). Tak przygotowane układy mieszano intensywnie przez około 7 minut, po czym wylano do uprzednio ogrzanych do żądanej temperatury form, zawierających cienką warstwę oddzielnika silikonowego i wygrzewano w temperaturze 40°C przez około 20 h. Po tym czasie rozpoczęto ostateczne wygrzewanie przez 4 h w temperaturze 110°C .

Sposób przygotowania diaminodifenylometanu przedstawiono w opisie etapu pierwszego.



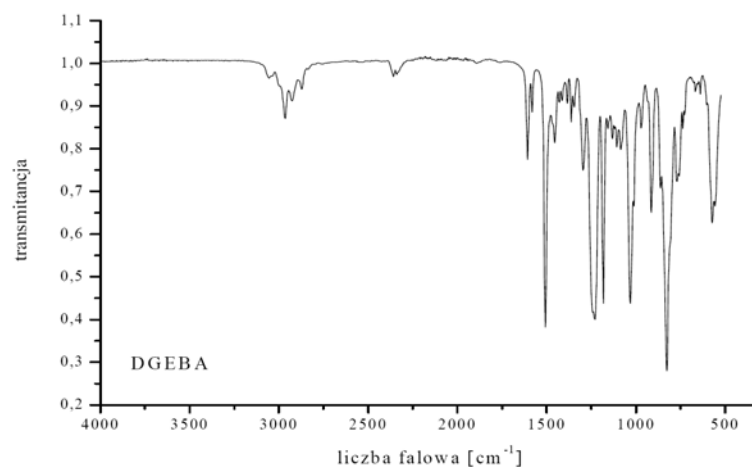
Rysunek 4.6. Sיעiowanie układu żywica epoksydowa-akrylan 4,4'-diizocyjanian difenylometanem

Rozdział 5

Wyniki badań i ich analiza

5.1. Badania otrzymanych układów epoksydowych metodą analizy spektroskopowej w podczerwieni

Badania metodą analizy spektroskopowej w podczerwieni zostały wykonane zarówno dla niemodyfikowanych układów epoksydowych, dla układów zmodyfikowanych za pomocą HEMA i FHPA, jak i dla układów zawierających w swojej strukturze ugrupowanie izocyjanianowe. Widma IR eteru diglicydyłowego bisfenolu A (Rys. 5.1), modyfikatorów metakrylanu 2-hydroksyetylu (Rys. 5.2) i akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (Rys. 5.3) zostały wykonane dla porównania z układami utwardzonymi i zmodyfikowanymi w celu identyfikacji charakterystycznych pasm absorpcji i stwierdzenia zachodzących przemian chemicznych.

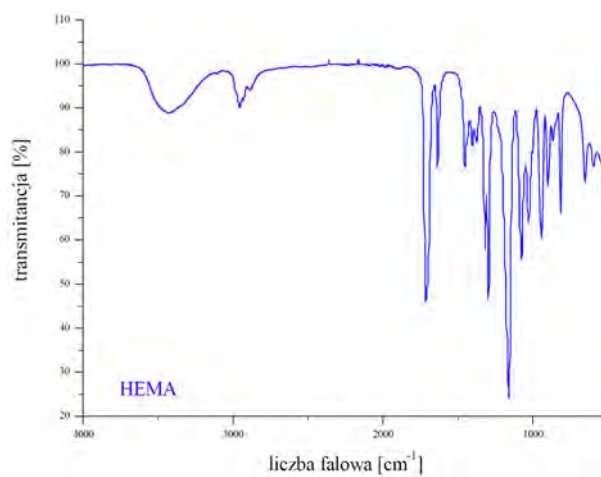


Rysunek 5.1. Widmo absorpcyjne eteru diglicydyłowego bisfenolu A

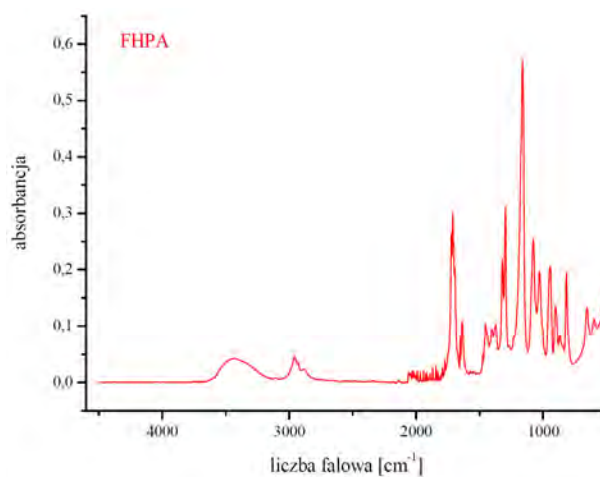
W przypadku widma IR eteru diglicydyłowego bisfenolu A (Rys. 5.1) pasmo absorpcji w pobliżu 1250cm^{-1} , pochodzące od symetrycznych drgań w pierścieniu oksiranowym, potwierdza obecność pierścienia epoksydowego charakterystycznego dla DGEBA (Rys. 1.1). Drugie, charakterystyczne pasmo absorpcyjne przypisywane asymetrycznym walencyjnym drganiom pierścienia epoksydowego, pojawia się w obszarze liczb falowych $(950\div 810)\text{cm}^{-1}$, natomiast pasmo trzecie występuje w zakresie $(840\div 750)\text{cm}^{-1}$. Drgania walencyjne, pochodzące od pierścienia oksiranowego leżą w obszarze liczb falowych $(3050\div 2990)\text{cm}^{-1}$. W widmach DGEBA występują pasma antysymetrycznych drgań walencyjnych C–O–C w zakresie $(1275\div 1200)\text{cm}^{-1}$ oraz symetryczne pasma walencyjne w obszarze $(1075\div 1072)\text{cm}^{-1}$. Pasma absorpcyjne, umożliwiające rozpoznanie struktury aromatycznej, jaka występuje w eterze aromatycznoalicyklicznym, odpowiadają drganiom

szkieletowym wiązań C=C w płaszczyźnie pierścienia [$\nu(\text{C}=\text{C})$], występujące w obszarze $(1600 \div 1585)\text{cm}^{-1}$ oraz $(1500 \div 1400)\text{cm}^{-1}$ – pasma te występują najczęściej w postaci dubletów. W zakresie $(3100 \div 3000)\text{cm}^{-1}$ występują pasma drgań rozciągających wiązania CAr-H pierścienia aromatycznego.

Rysunek 5.2 przedstawia widmo absorpcyjne metyloakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA). W rejonie $(1900 \div 1550)\text{cm}^{-1}$ występuje silne pasmo absorpcyjne, odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O. Pasma absorpcyjne w zakresie liczb falowych $(3650 \div 3580)\text{cm}^{-1}$ wskazuje na obecność grupy -OH drgania [$\nu(\text{OH})$]. Grupom -CH₃ i -CH₂ –odpowiadają pasma absorpcyjne drgań rozciągających wiązań C-H, występujące w zakresie $(3000 \div 2840)\text{cm}^{-1}$. Pasma absorpcyjne odpowiadające za drgania rozciągające wiązania C=C leży w zakresie $(1690 \div 1580)\text{cm}^{-1}$ [131].



Rysunek 5.2. Widmo absorpcyjne metyloakrylanu 2-hydroksyetylu



Rysunek 5.3. Widmo absorpcyjne akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA)

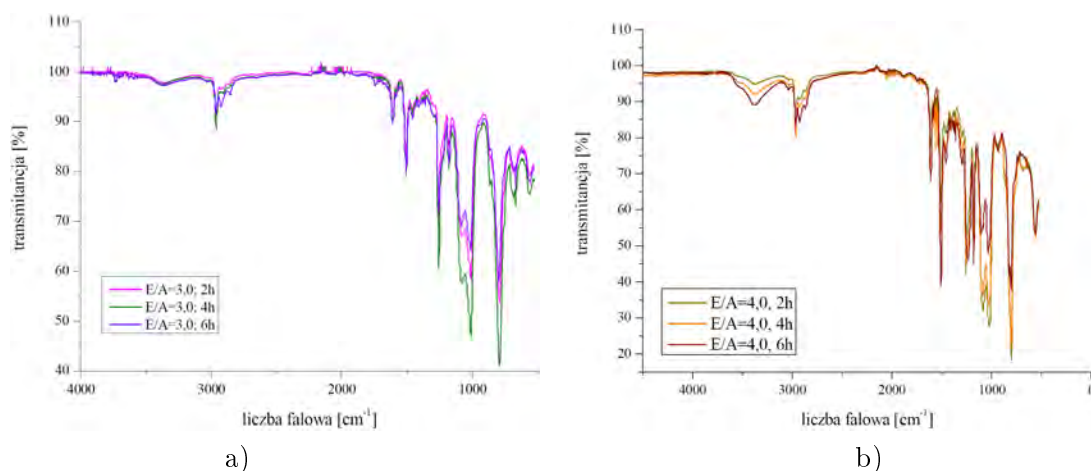
Rysunek 5.3 przedstawia widmo absorpcyjne IR akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA). W rejonie $(1900 \div 1550)\text{cm}^{-1}$ występuje silne pasmo absorpcyjne, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań w grupie C=O. Pasma absorpcyjne, w zakresie liczb falowych $(3650 \div 3580)\text{cm}^{-1}$, wskazuje na obecność grupy -OH (drgania [$\nu(\text{OH})$]). W obszarze $(1130 \div 1000)\text{cm}^{-1}$ występują drgania rozciągające [$\nu(\text{CHOH})$], pochodzące od drugorzędowych grup hydroksylowych. Grupie -CH₂- odpowiadają pasma absorpcyjne drgań roz-

ciągających wiązań C–H, występujące w zakresie $(3000 \div 2840)\text{cm}^{-1}$. Pasma absorpcyjne, odpowiadające za drgania rozciągające wiązania C=C leżą w zakresie $(1690 \div 1580)\text{cm}^{-1}$. Pasma absorpcyjne, umożliwiające rozpoznanie struktury aromatycznej jaka występuje w eterze aromatycznoalilikowym, odpowiadają drganiom szkieletowym wiązań C=C w płaszczyźnie pierścienia $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, występujące w obszarze $(1600 \div 1585)\text{cm}^{-1}$ oraz $(1500 \div 1400)\text{cm}^{-1}$ – pasma te występują najczęściej w postaci dubletów. W zakresie $(3100 \div 3000)\text{cm}^{-1}$ występują pasma drgań rozciągających wiązania CAr–H pierścienia aromatycznego. W zakresie $(900 \div 650)\text{cm}^{-1}$ występują pasma absorpcyjne drgań deformacyjnych wiązań CAr–H. Pasma te odpowiadają silnie wzajemnie sprzężonym drganiom deformacyjnym wiązań CAr–H poza płaszczyznę pierścienia $[\gamma(\text{CAr-H})]$. W obszarze pasm absorpcyjnych $(1275 \div 1200)\text{cm}^{-1}$ oraz $(1075 \div 1020)\text{cm}^{-1}$, odpowiadających eterowi aromatycznemu, występuje drganie rozciągające C–O–C. Dodatkowo o istnieniu struktury eteru aromatycznego w cząsteczce FHPA decydują pasma absorpcji, odpowiadające drganiom rozciągającym i deformacyjnym grupy C–H odpowiednio $(3050 \div 3000)\text{cm}^{-1}$ i $(985 \div 915)\text{cm}^{-1}$.

Dla badanych układów DGEBA/DDM otrzymanych przy stosunkach molowych $E/A=3,0$ i $4,0$ oraz utwardzanych w różnych warunkach temperaturowo–czasowych wykonano widma FT–IR, i stwierdzono zmianę transmitancji w zakresie pasm charakterystycznych grup w zależności od czasu wygrzewania kompozycji (Rys. 5.4 a) i b)). Zaobserwowano wzrost intensywności drgań rozciągającego pasma $[\nu(\text{C-O})]$, odpowiadającego grupom C–O w alkoholach w obszarze $(1125 \div 1000)\text{cm}^{-1}$. Im czas wygrzewania układów był dłuższy, tym następowało sukcesywne zmniejszenie intensywności pasma odpowiadającego deformacyjnym drganiom –NH amin pierwszorzędowych $[\delta(-\text{NH})]$ w obszarze $(1650 \div 1580)\text{cm}^{-1}$, co świadczy o reaktywności utwardzacza z żywicą epoksydową. Natomiast pasma z obszaru $(1650 \div 1580)\text{cm}^{-1}$ pokrywają się z absorpcją pierścienia aromatycznego. Obecność grupy aminowej wpływa na częstość drgań wiązań C–H sąsiadującej z nią grupy metylowej. Pasma drgań rozciągających wiązań C–H grupy metylowej –CH₃ leżą w zakresie $(2820 \div 2760)\text{cm}^{-1}$, pasma symetrycznych drgań nożycowych grupy metylowej występują w obszarze $(1440-1390)\text{cm}^{-1}$.

Rysunek 5.5 przedstawia widmo IR układu DGEBA/*p*-PU/DDM. Zaobserwowano charakterystyczne piki odpowiadające grupom uretanowym w zakresie liczby falowej $(2365 \div 2290)\text{cm}^{-1}$ oraz charakterystyczne rozciągające pasmo absorpcyjne pochodzące od grupy karbonylowej, $[\nu(\text{C=O})]$, przy 1725cm^{-1} i drgania rozciągające $[\nu(\text{C-N})]$ przy 1230cm^{-1} . Opisane pasma absorpcyjne są również widoczne na widmach układów zawierających w swoim składzie prepolimer uretanowy (Rys. 5.6 a) i b)).

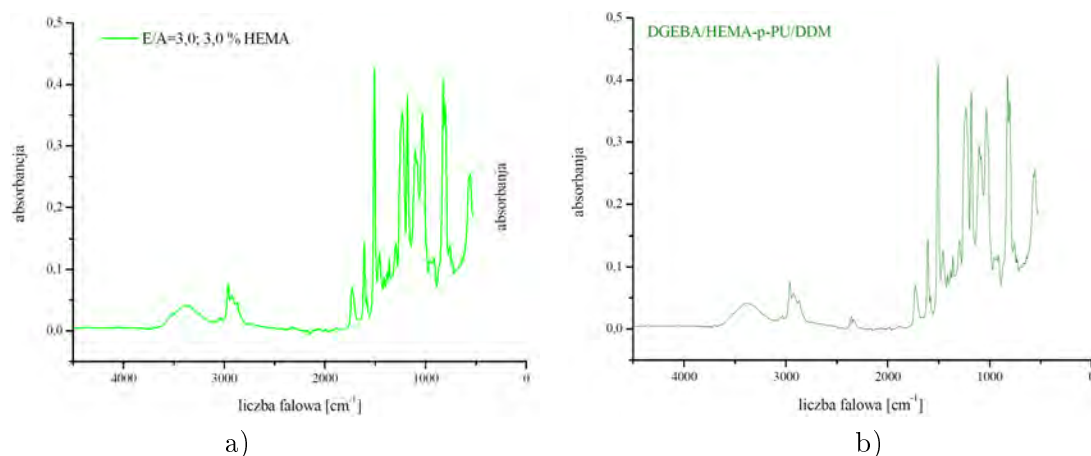
Wykresy na rysunkach 5.6 a) i b) przedstawiają przykładowe widma absorpcyjne dla układu zawierającego HEMA (Rys. 5.6 a)) i układu zawierającego zarówno HEMA jak i prepolimer uretanowy (Rys. 5.6 b)).



Rysunek 5.4. Widmo absorpcyjne dla $E/A=3,0$ – a) i $E/A=4,0$ – b)



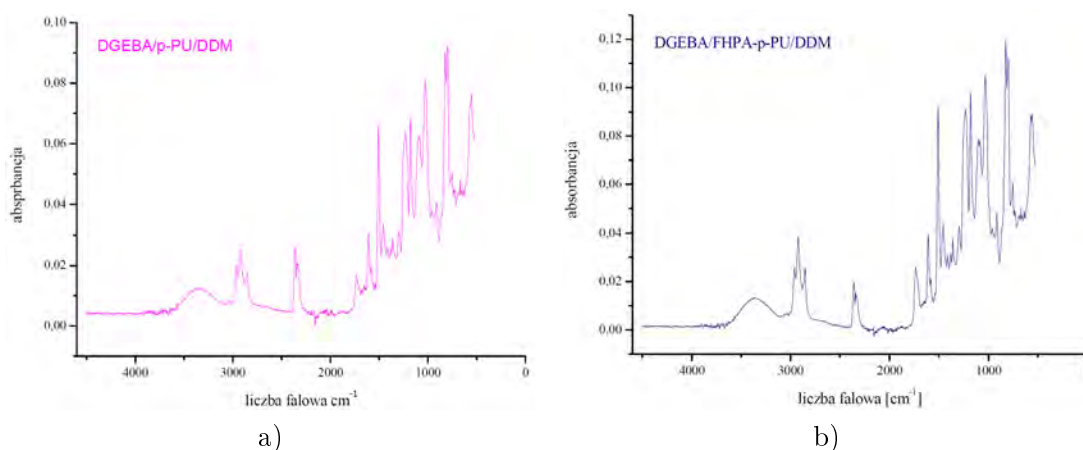
Rysunek 5.5. Widmo absorpcyjne dla układu DGEBA/ p -PU/DDM



Rysunek 5.6. Widmo absorpcyjne układu DGEBA/HEMA/DDM – a)
DGEBA/HEMA- p -PU/DDM – b)

Zaobserwowane zmniejszenie się intensywności widma w obszarze absorpcji $(3650 \div 3580)\text{cm}^{-1}$, odpowiadającej drganiom rozciągającym wolnej grupie $-\text{OH}$ (Rys. 5.6 a)), pochodzącej od modyfikatora HEMA, świadczy o reakcji grupy epoksydowej z grupą hydroksylową (Rys. 4.1 i 4.3). Potwierdzają to pojawiające się pasma absorpcji przy zakresie $(1130 \div 1000)\text{cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających $\text{C}-\text{O}$ drugorzędowych grup hydrok-

syłowych. Wraz ze wzrostem procentowym zawartości HEMA zauważa się wzrost intensywności występowania drugorzędowych grup hydroksylowych, co świadczy o zwiększającej się ilości wiązań tworzonych pomiędzy grupą epoksydową a grupą hydroksylową, pochodzącą od modyfikatora HEMA. Pojawiający się pik przy liczbie falowej 2355cm^{-1} (Rys. 5.6 b)) i 2348cm^{-1} (Rys. 5.7 b)) wynika z zastosowania w układzie prepolimeru uretanowego, co zostało potwierdzone na widmie układu DGEBA/*p*-PU/DDM (Rys. 5.5). Zmniejszenie się intensywności pików charakteryzujących wolną grupę hydroksylową ($3650\div 3580\text{cm}^{-1}$) świadczy o przyłączeniu się poliuretanu do drugorzędowej grupy hydroksylowej, pochodzącej od żywicy epoksydowej i utworzeniu wiązania uretanowego, jednocześnie nie stwierdzono pików charakterystycznych dla wolnych grup izocyjanianowych w zakresie liczb falowych ($2275\div 2230\text{cm}^{-1}$), co świadczy o przereagowaniu grup izocyjanianowych przy liczbie falowej (Rys. 4.6).



Rysunek 5.7. Widmo absorpcyjne układu DGEBA/FHPA/DDM – a) i DGEBA/FHPA-*p*-PU/DDM – b)

Analizie spektroskopowej poddano układy zawierające modyfikator akrylanowy-FHPA (Rys. 5.7 a)) oraz układy zawierające w swojej strukturze zarówno FHPA jak i prepolimer uretanowy (Rys. 5.7 b)). W obszarze ($1708\div 1550\text{cm}^{-1}$) występuje pasmo absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O. Pasma w zakresie ($3363\div 3350\text{cm}^{-1}$) wskazują na obecność drgań grupy -OH [$\nu(\text{OH})$], pochodzące od modyfikatora oraz wiązania wodorowego zasocjowanych grup -OH. Podczas wygrzewania zachodzi reakcja sieciowania ugrupowań akrylowych [str. 59], które uczestniczą w tworzeniu sieci przestrzennej polimeru. Podobnie jak na widmie przedstawionym na Rys. 5.6 b) zaobserwowano zmniejszenie się intensywności widma w obszarze absorpcji odpowiadającej wolnej grupie -OH pochodzącej od modyfikatora ($3650\div 3580\text{cm}^{-1}$), gdyż następuje połączenie grupy epoksydowej z grupą hydroksylową (Rys. 4.5). Na widmie (Rys. 5.3) obserwowane są charakterystyczne obszary dla grup aminowych (zasocjowane grupy -NH ($3400\div 3200\text{cm}^{-1}$)), drgań rozciągających estrowych grup C=O [$\nu(\text{CO})$] w obszarze ($1180\div 1070\text{cm}^{-1}$), grup eterowych pochodzących od pierścienia epoksydowego ($1270\div 1240\text{cm}^{-1}$). Występujące pasmo drgań rozciągających wiązań szkieletowych C=C świadczyć może o nieprzereagowaniu wszystkich wiązań podwójnych.

5.2. Twardość oraz udarność otrzymanych układów epoksydowych

Zsyntetyzowane układy zostały poddane badaniom twardości i udarności. Przeprowadzenie wstępnych analiz niezmodyfikowanych układów przy stosunkach grup epoksydowych do grup aminowych E/A wynoszących odpowiednio 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 wygrzewanych przez 2 h, 4 h, 6 h, pozwoliły określić wpływ czasu wygrzewania układów w zależności od stosunku zastosowanych ilości epoksydu do aminy na badane właściwości (Tabl. 5.1). Zaobserwowano, że jedynie dla układu $E/A=1,5$ i 2,0 czas wygrzewania wyraźnie wpływa na twardość układu. Dla obu układów najmniejsze wartości twardości, tj. $70,6^0\text{Sh D}$ i $75,7^0\text{Sh D}$, odpowiednio, uzyskano dla prób wygrzewanych przez 4 h. Kompozycje te wykazały najwyższą udarność, dla $E/A=1,5$ – $11,7 \text{ kJ/m}^2$ a dla $E/A=2,0$ – $14,9 \text{ kJ/m}^2$. Wykonane badania pozwoliły wybrać układy o stosunkach grup epoksydowych do grup aminowych, wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$ do modyfikacji akrylanami.

Tablica 5.1. Wpływ czasu wygrzewania na twardość i udarność układów otrzymanych przy różnym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych

E/A	Czas wygrzewania [h]	Twardość [$^0\text{Sh D}$]	Udarność [kJ/m^2]
1,0	2	$79,9 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,8$
	4	$80,6 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,3$
	6	$81,2 \pm 1,2$	$4,9 \pm 0,4$
1,5	2	$80,0 \pm 3,6$	$7,0 \pm 0,5$
	4	$70,6 \pm 4,2$	$11,7 \pm 0,5$
	6	$76,1 \pm 2,6$	$6,7 \pm 0,5$
2,0	2	$82,0 \pm 1,1$	$6,7 \pm 0,5$
	4	$75,7 \pm 3,7$	$14,9 \pm 0,3$
	6	$82,8 \pm 1,0$	$8,4 \pm 0,4$
2,5	2	$80,8 \pm 1,5$	$7,5 \pm 0,2$
	4	$84,5 \pm 2,0$	$10,0 \pm 0,4$
	6	$83,6 \pm 1,7$	$3,5 \pm 0,3$

Badaniom twardości oraz udarności poddano układy modyfikowane metakrylanem 2–hydroksyetylu lub akrylanem 3–fenoksy–2–hydroksypropanu o stosunku grup epoksydowych do grup aminowych wynoszącym 1,5 lub 2,0 (Tabl. 5.2÷5.5, Rys. 5.8÷5.11). Analizę uzyskanych wyników twardości i udarności prowadzono ze względu na wpływu czasu wygrzewania oraz ilości zastosowanego modyfikatora akrylanowego.

Dla układu $E/A=1,5$, modyfikowanego za pomocą HEMA lub FHPA, wartości twardości mieszczą się odpowiednio w granicach $(70,6 \div 82,3)^0\text{Sh D}$ (Tabl. 5.2 i Rys. 5.8 a)) lub $(70,6 \div 81,8)^0\text{Sh D}$ (Tabl. 5.3 i Rys. 5.8 b)). Próbki wygrzewane przez 2 h, zawierające w swoim składzie modyfikator HEMA w stosunku do niemodyfikowanej żywicy, wykazują spadek wartości twardości, za wyjątkiem układów zawierających 2% modyfikatora, dla którego zanotowano nieznaczny wzrost twardości w stosunku do „czystego układu” (Tabl. 5.2 i Rys. 5.8 a)). W przypadku, gdy czas wygrzewania próbek wynosił 4 h stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora wzrasta twardość badanych układów. Zanotowano 15% wzrost twardości przy 2,5% zawartości HEMA.

Tablica 5.2. Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora HEMA na twardość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$

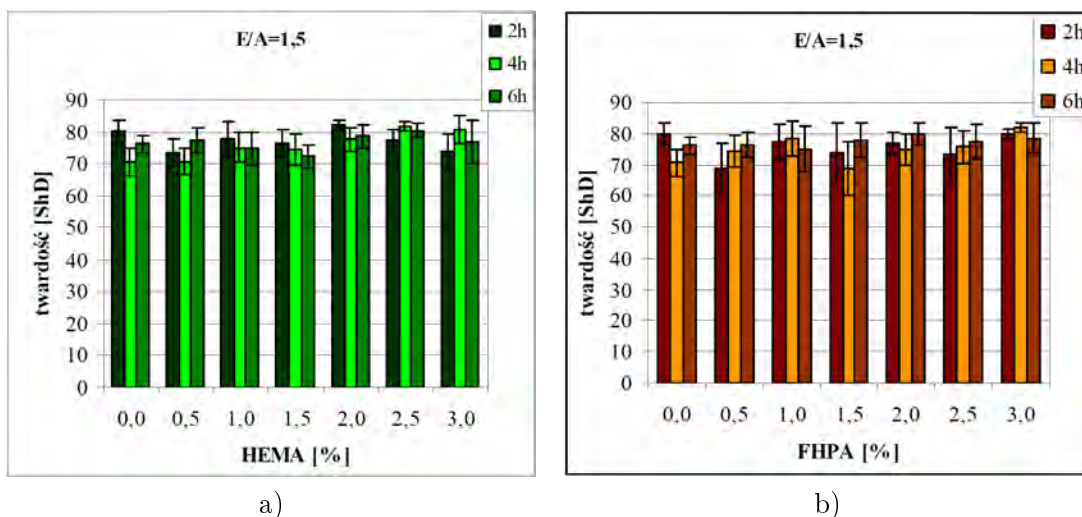
Twardość [°Sh D]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
HEMA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	80,0±3,6	70,6±4,2	76,1±2,6	82,0±1,1	75,7±3,7	82,8±1,0
0,5	73,5±4,3	70,7±4,2	77,3±3,8	81,2±3,4	80,7±1,9	80,2±2,9
1,0	77,9±5,4	75,1±4,8	74,8±5,1	82,5±2,7	81,0±4,4	81,0±4,4
1,5	76,4±4,1	74,5±4,8	72,4±3,7	73,6±6,5	66,0±3,6	69,2±5,9
2,0	82,3±1,6	77,7±3,6	78,7±3,6	82,5±4,5	78,3±5,7	77,9±6,6
2,5	77,2±3,6	81,6±1,4	80,4±2,2	77,8±5,8	77,0±8,0	80,3±3,0
3,0	74,0±5,5	80,6±4,4	76,8±6,8	66,0±2,5	78,1±4,8	75,4±6,4

Próbki zmodyfikowane akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanu, wygrzewane przez 2 h, wykazują spadek twardości w porównaniu z układami niemodyfikowanymi (Tabl. 5.3 i Rys. 5.8 b)). Stwierdzono, że dodatek FHPA powoduje obniżenie twardości. Kompozycje zawierające FHPA w ilości 0,5% wygrzewane przez 2 h oraz zawierające 1,5% FHPA wygrzewane przez 4 h charakteryzowały się najmniejszymi wartościami twardości. Analiza uzyskanych rezultatów twardości dla układu $E/A=1,5$ z FHPA, wygrzewanych przez 4 h, wskazała zależność wartości twardości od ilości zastosowanego modyfikatora. Najwyższą wartość uzyskano przy 3% FHPA – 81,8⁰Sh D w stosunku do „czystego układu” – 70,6⁰Sh D. Wartość twardości wzrosła o 15%, tak samo jak dla układu modyfikowanego za pomocą HEMA w ilości 2,5%. Dla próbek wygrzewanych przez 6 h, wartość twardości również wzrastała wraz ze wzrostem ilości zastosowanego modyfikatora FHPA, za wyjątkiem układu, w którym zastosowano 1% FHPA.

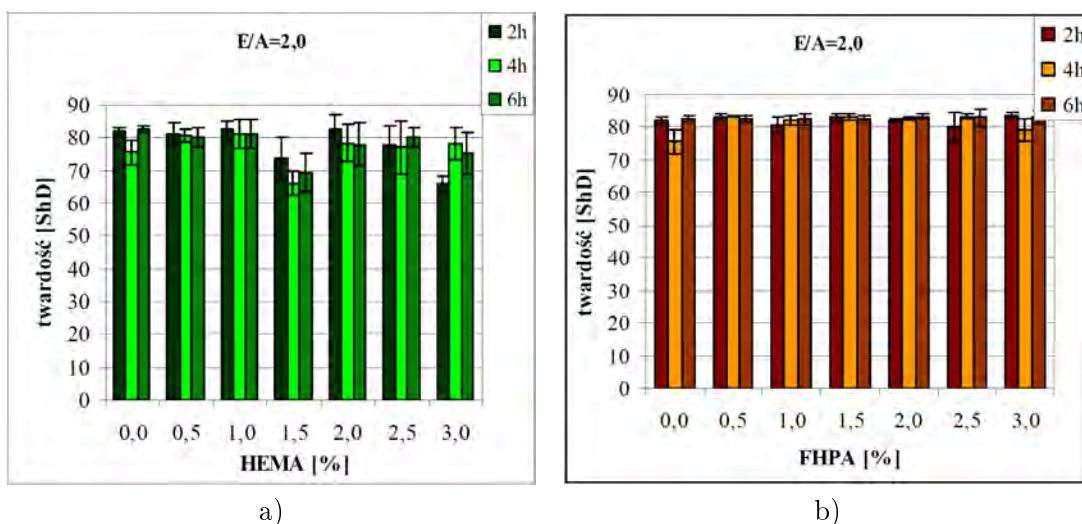
Wartości twardości uzyskane dla układu $E/A=2,0$ zmodyfikowanego za pomocą HEMA lub FHPA mieszczą się odpowiednio w granicach $(66,0 \div 82,5)^0$ Sh D (Tabl. 5.2 i Rys. 5.9 a)) lub $(75,7 \div 83,8)^0$ Sh D (Tabl. 5.3 i Rys. 5.9 b)). Dodatek FHPA do układu $E/A=2,0$ oraz czas wygrzewania nie wpływają na istotne zmiany twardości, w przeciwieństwie do układów o tym samym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych zawierających HEMA. Dodatek 1,5% HEMA do układu $E/A=2,0$ wygrzewanego przez 2 h, 4 h i 6 h, obniża znacznie wartość twardości w stosunku do układu niemodyfikowanego. Zastosowanie 3% HEMA w układach wygrzewanych przez 2 h spowodował 20% spadek wartości twardości w stosunku do „czystego układu”.

Tablica 5.3. Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora FHPA na twardość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$

Twardość [°Sh D]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
FHPA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	80,0±3,6	70,6±4,2	76,1±2,6	82,0±1,0	75,7±3,7	82,8±1,0
0,5	68,8±7,9	74,5±5,0	76,4±4,0	83,0±1,0	83,4±0,4	82,7±0,9
1,0	77,2±5,6	78,3±5,4	75,0±7,3	80,7±2,5	82,3±1,4	82,5±1,6
1,5	74,0±9,3	68,7±8,5	77,8±5,5	83,0±0,9	83,0±1,0	82,8±0,8
2,0	77,0±3,4	74,8±5,1	79,8±3,5	82,1±0,4	82,7±0,6	83,3±0,6
2,5	73,0±9,0	75,8±5,2	77,4±5,5	80,0±4,3	83,3±0,8	83,0±2,8
3,0	79,9±1,7	81,8±1,4	78,6±5,0	83,8±0,9	79,2±3,6	83,2±1,9



Rysunek 5.8. Wartości twardości w zależności od ilości: HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=1,5$



Rysunek 5.9. Wartości twardości w zależności od ilości: HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=2,0$

Przeprowadzone badania udarności układów zmodyfikowanych HEMA (Tabl. 5.4, Rys. 5.10 a) i 5.11 a)) lub FHPA (Tabl. 5.5, Rys. 5.10 b) i 5.11 b)) wykazały wpływ ilości zastosowanego modyfikatora. Dla układu modyfikowanego metakrylanem 2-hydroksyetylu, przy stosunku grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=1,5$ udarność w stosunku do kompozycji niemodyfikowanych ulegała znacznemu spadkowi. Najwyższe wartości udarności uzyskano dla zawartości HEMA 1% i 1,5% w stosunku do ilości zastosowanej żywicy, pomimo to znacznie poniżej udarności, uzyskanej dla układu niemodyfikowanego (Tabl. 5.4 i Rys. 5.10 a)).

Tablica 5.4. Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora HEMA na udarność układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$

HEMA [%]	Udarność [kJ/m ²]					
	E/A=1,5			E/A=2,0		
	czas wygrzewania					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	7,0 ±0,5	11,7 ±0,5	6,7 ±0,5	6,7 ±0,5	14,9 ±0,3	8,4 ±0,4
0,5	0,9 ±0,3	0,8 ±0,02	0,7 ±0,1	8,8 ±0,1	5,0 ±1,3	5,0 ±1,7
1,0	1,5 ±0,06	3,7 ±0,6	3,2 ±2,4	6,9 ±1,1	7,4 ±1,2	5,7 ±1,0
1,5	4,6 ±2,9	3,8 ±1,4	3,0 ±1,5	4,4 ±0,9	4,2 ±0,9	3,1 ±0,6
2,0	1,0 ±0,2	0,1 ±0,04	0,3 ±0,04	4,4 ±1,7	6,4 ±0,9	19,0 ±0,2
2,5	0,6 ±0,06	0,2 ±0,04	0,3 ±0,04	44,7 ±1,9	50,7 ±1,5	54,0 ±1,7
3,0	0,4 ±0,02	0,7 ±0,02	0,3 ±0,02	15,0 ±0,8	3,3 ±0,9	0,6 ±0,08

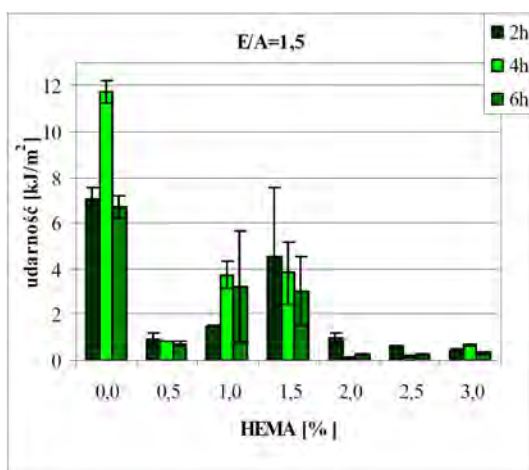
Dla układu otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=1,5$ wartości udarności spadały względem układów niemodyfikowanych. Zauważono nawet dwukrotny wzrost udarności w stosunku do „czystego układu” dla próbek zawierających 2,5% FHPA wygrzewanych przez 2 h (Tabl. 5.5 i Rys. 5.10 b)).

Interesującym zjawiskiem jest wzrost udarności próbek układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych, wynoszący 2,0 zawierających 2,5% modyfikatora HEMA (Tabl. 5.4 i Rys. 5.11 a)) lub 2,5% modyfikatora FHPA (Tabl. 5.5 i Rys. 5.11 b)) wygrzewanych przez 2 h, 4 h i 6 h. W obu przypadkach wartości udarności przewyższają w znaczny sposób wartości udarności uzyskane dla niemodyfikowanych układów. Dla układu zawierającego HEMA, wygrzewanego przez 2 h i 6 h uzyskano około 5,5-krotny wzrost udarności w stosunku do niemodyfikowanego układu, natomiast dla próbek wygrzewanych przez 4 h uzyskano około 2,4-krotny wzrost udarności (Tabl. 5.4 i Rys. 5.11 a)). W przypadku modyfikatora FHPA najwyższy wzrost udarności wynoszący 7,4-krotną wartość dla „czystego układu” uzyskano przy 6 h wygrzewania próbek, przy czym dla 2 h i 4 h wygrzewania wzrost wartości udarności był odpowiednio 1,2-krotnie i 1,7-krotnie większy (Tabl. 5.5 i Rys. 5.11 b)). W obu przypadkach fakt ten można wytłumaczyć optymalnym rozkładem węzłów sieci w utworzonych strukturach cząsteczek, tym bardziej, że przy zastosowaniu tej samej ilości modyfikatora HEMA lub FHPA wartość udarności wzrastała wraz ze wzrostem czasu wygrzewania próbek.

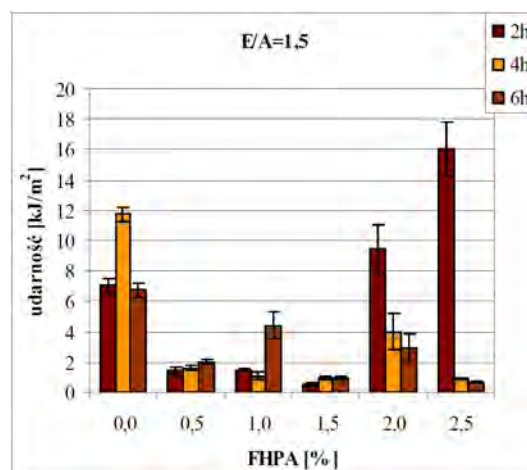
W przeciwieństwie do układu $E/A=1,5$, w układach $E/A=2,0$ przy modyfikowanych za pomocą HEMA (Tabl. 5.4 i Rys. 5.11 a)) lub FHPA (Tabl. 5.5 i Rys. 5.11 b)) stwierdzono nieznaczny wzrost wartości udarności przy zawartości 0,5%, 1% modyfikatora dla próbek wygrzewanych przez 2 h oraz przy zawartości 2% modyfikatora dla próbek wygrzewanych przez 6 h. Przeprowadzono analizę wpływu zawartości modyfikatora akrylanowego dla układów otrzymanych przy stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących 3,0 i 4,0. Oba układy modyfikowano różną ilością HEMA lub FHPA i wygrzewano przez 4 h. Wykonane badania pozwoliły stwierdzić, że na twardość układów nie ma wpływu ilości zastosowanego modyfikatora (Tabl. 5.6 i 5.7). Stwierdzono, że wzrost przyjętego stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych wpływał na wartość twardości. Twardość układów niemodyfikowanych wzrastała od 70,6⁰Sh D dla $E/A=1,5$ do 83,6⁰Sh D dla $E/A=4,0$.

Tablica 5.5. Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora FHPA na udarność układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych

FHPA [%]	Udarność [kJ/m ²]					
	E/A=1,5			E/A=2,0		
	czas wygrzewania					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	7,0 ±0,5	11,7 ±0,5	6,7 ±0,5	6,7 ±0,5	14,9 ±0,3	8,4 ±0,4
0,5	1,4 ±0,3	1,6 ±0,2	2,0 ±0,2	6,8 ±1,3	4,9 ±0,1	14,9 ±1,7
1,0	1,5 ±0,06	1,1 ±0,3	4,4 ±0,9	11,6 ±1,1	9,0 ±1,2	0,7 ±0,07
1,5	0,5 ±0,09	0,9 ±0,1	0,9 ±0,07	3,5 ±0,9	3,0 ±0,9	9,6 ±1,2
2,0	9,4 ±1,6	4,0 ±1,2	2,9 ±0,9	5,6 ±1,7	1,06 ±0,1	9,0 ±1,7
2,5	16,0 ±1,8	0,9 ±0,05	0,7 ±0,06	14,9 ±1,9	40,0 ±0,9	70,5 ±1,7
3,0	-	-	-	1,0 ±0,08	1,2 ±0,4	6,8 ±0,8

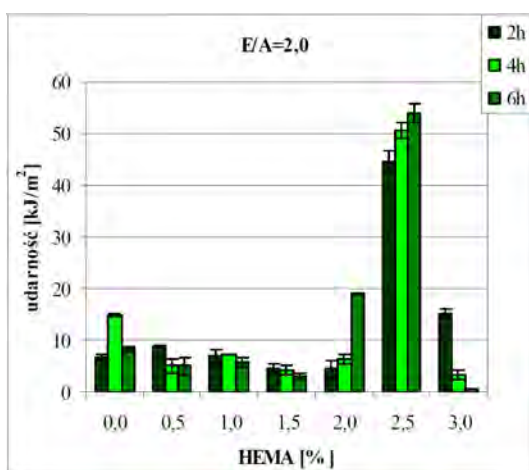


a)

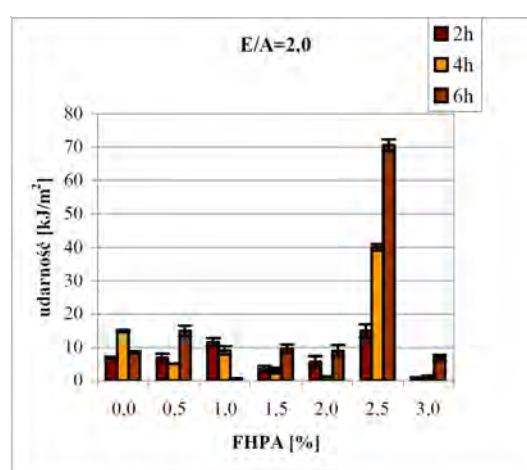


b)

Rysunek 5.10. Wartości udarności w zależności od ilości: HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=1,5$



a)



b)

Rysunek 5.11. Wartości udarności w zależności od ilości HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=2,0$

Wyniki badań udarności wykazały wpływ ilości zastosowanego modyfikatora (Tabl. 5.6 i 5.7). Stwierdzono, że zarówno dla HEMA, jak i FHPA następuje wzrost udarności w stosunku do układów niemodyfikowanych. Największą wartość udarności, wyno-

szącą $30,2 \text{ kJ/m}^2$, co stanowi 5-krotny wzrost wartości badanej właściwości w stosunku do układu niemodyfikowanego, zanotowano dla $E/A=4,0$ z 5% FHPA. Dodatkowo dla tego układu zaobserwowano systematyczny wzrost udarności wraz ze wzrostem ilości zastosowanego modyfikatora w stosunku do prób niemodyfikowanych, przy czym jedynie dla układu z 1% FHPA nastąpił spadek w stosunku do „czystego układu” (Tabl. 5.7). Analizując parametry uzyskane dla układu zawierającego HEMA zauważono, że dla 1% i 7% HEMA uzyskano najwyższe wartości udarności, odpowiednio $13,92 \text{ kJ/m}^2$ i $13,13 \text{ kJ/m}^2$ (Tabl. 5.6). Niewielkie zmiany, jakie zanotowano dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego za pomocą HEMA były prawdopodobnie spowodowane niewielkim związaniem modyfikatora z matrycą układu.

Tablica 5.6. Wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA

HEMA [%]	Twardość [°Sh D]		Udarność [kJ/m^2]	
	$E/A = 3,0$	$E/A = 4,0$	$E/A = 3,0$	$E/A = 4,0$
0,0	$81,0 \pm 2,4$	$83,6 \pm 2,2$	$2,1 \pm 1,4$	$4,9 \pm 1,7$
1,0	$80,8 \pm 3,9$	$83,5 \pm 1,7$	$13,9 \pm 0,5$	$4,2 \pm 1,5$
3,0	$80,0 \pm 3,9$	$83,6 \pm 1,0$	$5,1 \pm 0,1$	$5,6 \pm 1,5$
5,0	$79,5 \pm 4,3$	$83,2 \pm 2,2$	$6,4 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,1$
7,0	$79,0 \pm 3,0$	$83,3 \pm 1,6$	$13,1 \pm 2,9$	$4,6 \pm 1,3$

Tablica 5.7. Wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą FHPA

FHPA [%]	Twardość [°Sh D]		Udarność [kJ/m^2]	
	$E/A = 3,0$	$E/A = 4,0$	$E/A = 3,0$	$E/A = 4,0$
0,0	$81,0 \pm 2,4$	$83,6 \pm 2,2$	$2,1 \pm 1,4$	$4,9 \pm 1,7$
1,0	$81,3 \pm 3,3$	$82,6 \pm 1,4$	$15,2 \pm 2,3$	$3,8 \pm 1,5$
2,5	$84,0 \pm 1,4$	$83,1 \pm 1,6$	$17,4 \pm 3,5$	$8,5 \pm 2,2$
3,0	$83,1 \pm 1,7$	$83,3 \pm 1,3$	$7,9 \pm 1,2$	$16,4 \pm 2,1$
5,0	$83,3 \pm 1,8$	$83,7 \pm 1,7$	$11,5 \pm 1,4$	$30,2 \pm 7,6$

Układy otrzymane przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących 3,0 i 4,0 poddano podwójnej modyfikacji, stosując obok modyfikatora akrylanowego HEMA lub FHPA prepolimer uretanowy. Dla układów DGEBA/DDM, przy stosunku molowym $E/A=3,0$ modyfikowanych HEMA i *p*-PU (Tabl. 5.8) zauważalny jest wzrost twardości w miarę zwiększania zawartości prepolimeru, przy czym im większa zawartość metakrylanu 2-hydroksyetylu, tym wzrost ten jest wyraźniejszy w porównaniu z układem modyfikowanym jedynie HEMA (przy 15% zawartości *p*-PU następuje wzrost twardości o ok. 3^0Sh D dla kompozycji zawierającej 1% HEMA oraz o ok. 4^0Sh D dla 7% HEMA). Dla tego samego układu modyfikowanego wyłącznie *p*-PU twardość osiąga wartość większą od kompozycji niemodyfikowanych tylko w przypadku 10% zawartości modyfikatora uretanowego.

Układy $E/A=4,0$ modyfikowane wyłącznie prepolimerem uretanowym, jak i te modyfikowane jednocześnie *p*-PU i HEMA, charakteryzują się spadkiem twardości w miarę dodatku *p*-PU. Zanotowano odstępstwo od tej prawidłowości przy kompozycji zawierający 7% HEMA i 10% *p*-PU (Tabl. 5.8).

Tablica 5.8. Wpływ zawartości prepolimeru uretanowego oraz modyfikatora HEMA na wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$

HEMA [%]	p-PU [%]	Twardość [°Sh D]		Udarność [kJ/m ²]	
		$E/A = 3,0$	$E/A = 4,0$	$E/A = 3,0$	$E/A = 4,0$
0,0	0,0	81,0 ± 2,4	83,6 ± 2,2	2,1 ± 1,4	4,9 ± 1,7
	5,0	78,7 ± 4,3	83,4 ± 2,0	8,4 ± 2,0	21,6 ± 4,0
	10,0	81,9 ± 2,7	83,0 ± 1,5	8,0 ± 0,3	3,6 ± 0,9
	15,0	79,0 ± 2,4	80,0 ± 4,0	5,0 ± 2,6	6,0 ± 3,0
1,0	0,0	80,8 ± 3,9	83,5 ± 1,7	13,9 ± 0,5	4,2 ± 1,4
	5,0	81,6 ± 2,5	85,6 ± 1,1	16,4 ± 6,2	14,9 ± 0,8
	10,0	82,1 ± 2,5	83,9 ± 1,5	10,1 ± 6,8	7,4 ± 1,8
	15,0	83,7 ± 1,7	81,2 ± 2,6	4,5 ± 2,3	4,1 ± 1,7
7,0	0,0	79,0 ± 3,0	83,3 ± 1,6	13,1 ± 2,9	4,6 ± 1,3
	5,0	82,8 ± 2,1	82,7 ± 3,6	5,5 ± 2,9	4,9 ± 0,2
	10,0	83,4 ± 1,4	83,4 ± 1,7	8,3 ± 3,0	3,4 ± 0,7
	15,0	83,7 ± 1,8	81,5 ± 1,8	10,8 ± 4,2	7,3 ± 1,3

Analiza uzyskanych rezultatów udarności pozwoliła stwierdzić, że w przypadku kompozycji modyfikowanych wyłącznie prepolimerem uretanowym (Tabl. 5.8 i 5.9) dla układu $E/A=3,0$ zaobserwowano niewielki wpływ ilości p -PU na udarność badanego materiału, natomiast 5% zawartości modyfikatora uretanowego przy stosunku $E/A=4,0$ powoduje duże zmiany badanej właściwości, gdyż zanotowano wzrost z $4,92 \text{ kJ/m}^2$ do $21,59 \text{ kJ/m}^2$. Jednocześnie dodatek akrylanu HEMA i prepolimeru uretanowego do żywicy epoksydowej utwardzanej diaminodifenylometanem powoduje znaczące zmiany udarności dla określonych układów (Tabl. 5.8). Zmiany zaobserwowano głównie dla kompozycji DGEBA/DDM, zawierających 1% HEMA i 5% p -PU, 1% HEMA i 15% p -PU oraz 7% HEMA i 5% p -PU przy $E/A=3,0$ (Tabl. 5.8) oraz dla kompozycji DGEBA/DDM zawierających 1% HEMA i 5% p -PU, 7% HEMA i 15% p -PU przy $E/A=4,0$. W pozostałych przypadkach wpływ modyfikatorów na udarność niemodyfikowanych układów jest pomijalnie mały. Wyniki badań uzyskane dla układów modyfikowanych akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanu i prepolimerem uretanowym przedstawia Tabl. 5.9. Zaobserwowano spadek wartości twardości dla układów żywica epoksydowa/utwardzacz przy stosunkach molowych $E/A=3,0$ i $4,0$ dla zawartości 15% p -PU przy wzroście modyfikatora akrylanowego FHPA. Spadek ten jest związany z wprowadzeniem segmentów elastycznych do układu epoksydowego.

Dla układów $E/A=3,0$ (Tabl. 5.9) stwierdzono, że dodatek prepolimeru uretanowego przy jednoczesnym dodatku modyfikatora FHPA powodował spadek wartości twardości w stosunku do prób niezawierających p -PU. Dla układów $E/A=4,0$ stwierdzono, że dodatek 15% p -PU przy jednoczesnej modyfikacji FHPA powoduje uzyskanie najniższych wartości twardości. Przeprowadzono badania udarności ze względu na wpływ ilości zastosowanego akrylanu i prepolimeru uretanowego w stosunku do układów niemodyfikowanych FHPA. Dodatek modyfikatora akrylanowego przy jednoczesnej zawartości prepolimeru uretanowego dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ spowodował spadek udarności w stosunku do „czystego układu”. Dla układów $E/A=4,0$ zmodyfikowanych za pomocą FHPA zawierających 10% i 15% p -PU przy jednoczesnym wzroście FHPA nie stwierdzono wpływu na war-

Tablica 5.9. Wpływ zawartości prepolimeru uretanowego oraz modyfikatora FHPA na wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$

FHPA [%]	p-PU [%]	Twardość [°Sh D]		Udarność [kJ/m ²]	
		E/A = 3,0	E/A = 4,0	E/A = 3,0	E/A = 4,0
0,0	0,0	81,0 ± 2,4	83,6 ± 2,2	2,1 ± 1,4	4,9 ± 1,7
	5,0	78,7 ± 4,3	83,4 ± 2,0	8,4 ± 2,0	21,6 ± 4,0
	10,0	81,9 ± 2,7	83,0 ± 1,5	8,0 ± 0,3	3,6 ± 0,9
	15,0	79,0 ± 2,4	80,0 ± 4,0	5,0 ± 2,6	6,0 ± 3,0
2,5	0,0	84,0 ± 1,4	83,1 ± 1,6	17,4 ± 3,5	8,5 ± 2,2
	5,0	77,4 ± 3,6	83,7 ± 1,9	16,2 ± 0,6	3,1 ± 0,3
	10,0	80,1 ± 3,1	82,6 ± 2,3	2,1 ± 1,3	3,6 ± 0,9
	15,0	80,0 ± 2,5	82,4 ± 2,5	15,4 ± 1,5	6,0 ± 3,0
5,0	0,0	83,3 ± 1,8	83,7 ± 1,7	11,5 ± 1,4	30,2 ± 7,6
	5,0	79,6 ± 3,8	84,9 ± 1,7	3,1 ± 0,3	21,6 ± 4,1
	10,0	81,2 ± 3,5	83,1 ± 1,9	11,9 ± 1,5	3,6 ± 0,9
	15,0	79,8 ± 3,1	78,7 ± 3,7	2,2 ± 0,2	6,1 ± 3,1

tość udarności w odróżnieniu od HEMA. Zastosowanie *p*-PU jako jedynego modyfikatora powodował wzrost udarności względem układu niemodyfikowanego dla $E/A=3,0$.

5.3. Gęstość otrzymanych układów epoksydowych

Uzyskane wartości gęstości badanych układów analizowano ze względu na wpływ czasu wygrzewania (Tabl. 5.10), zawartości modyfikatorów akrylanowych i czasu wygrzewania (Tabl. 5.11 i 5.12) oraz zawartości modyfikatorów akrylanowych (Tabl. 5.13) w obecności prepolimeru uretanowego (Tabl. 5.14).

Przeprowadzone badania wpływu czasu wygrzewania układów o różnym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych DGEBA/DDM wykazały, że gęstość kształtowała się w granicach od 1,155 g/cm³ do 1,201 g/cm³ (Tabl. 5.10).

Tablica 5.10. Wpływ czasu wygrzewania na gęstość układów otrzymanych przy różnym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych

czas wygrzewania	Gęstość [g/cm ³]			
	E/A=1,0	E/A=1,5	E/A=2,0	E/A=2,5
2h	1,1944	1,1810	1,1550	-
4h	1,1775	1,1870	1,1670	1,2011
6h	1,1933	1,1770	1,1850	1,1868

Wyraźny wpływ na wartości gęstości uzyskano poprzez modyfikowanie żywicy epoksydowej metakrylanem 2-hydroksyetylu (Tabl. 5.11) i akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (Tabl. 5.12).

Badania wpływu zawartości HEMA na gęstość układów w zależności od czasu wygrzewania wykazały, że największą wartość – 1,3010 g/cm³ – uzyskano dla próbek wygrzewanych przez 2 h, natomiast dalszy czas prowadzenia wygrzewania powodował obniżenie gęstości badanych układów. Najniższą wartością, tj. 0,920 g/cm³, charakteryzowały się próby zawierające 2,5% HEMA, wygrzewane przez 6 h. Probki otrzymane przy stosunku molowym $E/A=1,5$ lub $2,0$ modyfikowane tą samą zawartością HEMA nie wykazywały znaczą-

Tablica 5.11. Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora HEMA na gęstość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$

HEMA [%]	Gęstość [g/cm ³]					
	E/A=1,5			E/A=2,0		
	czas wygrzewania					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	1,1810	1,1870	1,1770	1,1550	1,1670	1,1850
0,5	1,3010	1,2270	1,1760	1,2800	1,2380	1,1670
1,0	1,2510	1,2590	1,0810	1,2500	1,2710	1,1160
1,5	1,2150	1,2300	1,2310	1,1410	1,2650	1,2750
2,0	1,2730	1,2920	1,1700	1,2720	1,2590	1,2560
2,5	1,2590	1,2310	0,9200	1,2750	1,2070	1,2120
3,0	1,1510	1,1780	1,1150	1,2430	1,2260	1,2780

cych zmian wartości gęstości (Tabl. 5.11). Układy zawierające FHPA jako modyfikator (Tabl. 5.12) wykazywały gęstość w granicach od 0,8 g/cm³ do 1,18 g/cm³ dla układu $E/A=1,5$, natomiast dla układu $E/A=2,0$ (1,064÷1,185)g/cm³. Próbką, której wartość badanej właściwości w znacznym stopniu odbiegała od pozostałych wartości tj. 2,5% zawartości FHPA dla układu $E/A=1,5$ i wygrzewanego przez 6 h zawierała dużą ilość otwartych porów. Porównując efekty zastosowania obu modyfikatorów HEMA i FHPA stwierdzono, że wprowadzenia FHPA obniża gęstość układów w stosunku do kompozycji niemodyfikowanych, podczas gdy HEMA podwyższa gęstość w stosunku do gęstości prób niezawierających akrylanu wraz ze wzrostem ilości zastosowanego metakrylanu 2–hydroksyetylu.

Tablica 5.12. Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora FHPA na gęstość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$

FHPA [%]	Gęstość [g/cm ³]					
	E/A=1,5			E/A=2,0		
	czas wygrzewania					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	1,1810	1,1870	1,1770	1,1550	1,1670	1,1850
0,5	1,1277	1,0952	1,0804	1,1263	1,0983	1,0706
1,0	1,1150	1,1216	1,0301	1,1213	1,1230	1,0441
1,5	1,0985	1,0891	1,1050	1,0644	1,1201	1,1234
2,0	1,1155	1,1381	1,0840	1,1205	1,1317	1,1157
2,5	1,1113	1,0781	0,8261	1,1259	1,0900	1,0949
3,0	1,0372	1,0505	1,0232	1,1052	1,0953	1,1207

Badaniom gęstości poddano układy otrzymane przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych E/A , wynoszącym 3,0 lub 4,0, ulepszanych za pomocą metakrylanu 2–hydroksyetylu i akrylanu 3–fenoksy–2–hydroksypropanu wobec prepolimeru uretanowego (Tabl. 5.13 i 5.14).

W przypadku układów – żywica epoksydowa/utwardzacz, modyfikowanych wyłącznie metakrylanem 2–hydroksyetylu, zauważalny jest znaczny wzrost wartości gęstości dla układu $E/A=4,0$ w odniesieniu do układu niemodyfikowanego, przy czym w miarę zwiększania zawartości modyfikatora gęstość nieznacznie maleje (Tabl. 5.13). Dla kompozycji składających się z żywicy epoksydowej i utwardzacza w stosunku molowym $E/A=3,0$, gęstość minimalnie rośnie, osiągając najwyższą wartość dla układów zawierających 3% HEMA, po czym stopniowo powraca do wartości zbliżonej do wartości wyjściowej.

Dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA średnie wartości gęstości mieszczą się w granicach $(1,197 \div 1,200)$ g/cm³ dla $E/A=3,0$ oraz $(1,204 \div 1,206)$ g/cm³ dla $E/A=4,0$.

Układy DGEBA/FHPA/DDM wykazują nieznaczne zmiany gęstości wraz ze wzrostem ilości zastosowanego FHPA. Dodatek FHPA do układu $E/A=3,0$ spowodował spadek gęstości w stosunku do gęstości określonej dla próby niezawierających FHPA. Najwyższą wartość gęstości uzyskano dla układu $E/A=4,0$ z 5% FHPA (Tabl. 5.13). Dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA, średnie wartości gęstości mieszczą się w granicach $(1,182 \div 1,197)$ g/cm³ dla $E/A=3,0$ oraz $(1,188 \div 1,205)$ g/cm³ dla $E/A=4,0$.

Tablica 5.13. Wartości gęstości układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA i FHPA

HEMA [%]	Gęstość [g/cm ³]		FHPA [%]	Gęstość [g/cm ³]	
	E/A = 3,0	E/A = 4,0		E/A = 3,0	E/A = 4,0
0,0	$1,1981 \pm 9,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1929 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$	0,0	$1,1974 \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1929 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$
1,0	$1,1982 \pm 4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2056 \pm 4,1 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,1904 \pm 8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1873 \pm 1,9 \cdot 10^{-2}$
3,0	$1,2001 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2043 \pm 6,4 \cdot 10^{-3}$	2,5	$1,1922 \pm 1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1910 \pm 9,6 \cdot 10^{-3}$
5,0	$1,1988 \pm 3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2042 \pm 2,4 \cdot 10^{-3}$	3,0	$1,1900 \pm 6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1889 \pm 1,9 \cdot 10^{-2}$
7,0	$1,1970 \pm 8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2040 \pm 8,3 \cdot 10^{-3}$	5,0	$1,1826 \pm 2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2056 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$

W przypadku układów DGEBA/HEMA/DDM modyfikowanych dodatkowo prepolimerem uretanowym zauważalna jest spadkowa tendencja w wartościach gęstości wszystkich analizowanych kompozycji wraz ze wzrostem ilości dodanego *p*-PU, przy czym znacznie wyraźniej zaznacza się ona dla układów $E/A=4,0$ (Tabl. 5.14). Zauważono, że maksymalne wartości gęstości dla kompozycji modyfikowanych metakrylanem 2-hydroksyetylu i prepolimerem uretanowym są osiągnięte przy 5% zawartości *p*-PU.

W przypadku układów DGEBA/FHPA/DDM modyfikowanych dodatkowo prepolimerem uretanowym, w zależności od ilości zastosowanego FHPA, stwierdzono zarówno tendencję spadkową ($E/A=3,0$ z 2,5% FHPA) jak i zwykłą ($E/A=3,0$ z 5% FHPA; $E/A=4,0$ z 2,5% FHPA) (Tabl. 5.14). Zauważono, że maksymalne wartości gęstości dla układów modyfikowanych akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanu i prepolimerem uretanowym są osiągnięte przy 5% zawartości *p*-PU i 5% zawartości FHPA.

Uzyskane wyniki gęstości wraz z gęstością usieciowania określoną na podstawie wyników otrzymanych z analizy DMTA zostały wykorzystane do obliczenia średniego ciężaru cząsteczkowego łańcuchów sieci pomiędzy węzłami zsyntetyzowanych układów.

5.4. Właściwości mechaniczne otrzymanych układów epoksydowych przy statycznym rozciąganiu

Uzyskane wartości właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu analizowano ze względu na wpływ czasu wygrzewania, stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych, ilości zastosowanych modyfikatorów akrylanowych oraz modyfikatorów akrylanowych w połączeniu z prepolimerem uretanowym.

W tablicach 5.15÷5.18 przedstawiono otrzymane wyniki układów DGEBA/HEMA/DDM oraz DGEBA/FHPA/DDM w funkcji czasu wygrzewania oraz w funkcji ilości zastosowanego modyfikatora. Dodatek HEMA do układu DGEBA/DDM przy stosunku molo-

Tablica 5.14. Wpływ zawartości prepolimeru uretanowego w obecności modyfikatorów akrylanowych na gęstość układów $E/A=3,0$ i $4,0$

p-PU [%]	HEMA [%]	Gęstość [g/cm ³]		FHPA [%]	Gęstość [g/cm ³]	
		E/A = 3,0	E/A = 4,0		E/A = 3,0	E/A = 4,0
0,0	0,0	$1,1981 \pm 9,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1929 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$	0,0	$1,1981 \pm 9,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1929 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$
5,0		$1,2080 \pm 6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2157 \pm 9,3 \cdot 10^{-3}$		$1,2080 \pm 6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2157 \pm 9,3 \cdot 10^{-3}$
10,0		$1,1929 \pm 8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2082 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$		$1,1929 \pm 8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2082 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$
15,0		$1,1895 \pm 8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2007 \pm 4,5 \cdot 10^{-2}$		$1,1895 \pm 8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2007 \pm 4,5 \cdot 10^{-2}$
0,0	1,0	$1,1982 \pm 4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2056 \pm 4,1 \cdot 10^{-3}$	2,5	$1,1922 \pm 1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1910 \pm 9,6 \cdot 10^{-3}$
5,0		$1,2070 \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2286 \pm 1,3 \cdot 10^{-2}$		$1,1714 \pm 4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1932 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$
10,0		$1,2038 \pm 2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2132 \pm 1,7 \cdot 10^{-2}$		$1,1805 \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2036 \pm 9,7 \cdot 10^{-3}$
15,0		$1,1799 \pm 9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2060 \pm 1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,1837 \pm 9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2002 \pm 8,6 \cdot 10^{-3}$
0,0	7,0	$1,1970 \pm 8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2040 \pm 8,3 \cdot 10^{-3}$	5,0	$1,1826 \pm 2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2056 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$
5,0		$1,2217 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2338 \pm 1,4 \cdot 10^{-2}$		$1,1997 \pm 7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2176 \pm 6,5 \cdot 10^{-3}$
10,0		$1,2216 \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2157 \pm 1,7 \cdot 10^{-2}$		$1,1916 \pm 8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1943 \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$
15,0		$1,2153 \pm 1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2055 \pm 1,5 \cdot 10^{-2}$		$1,1936 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1909 \pm 7,3 \cdot 10^{-3}$

wym $E/A=1,5$ nie wpłynął korzystnie na właściwości wytrzymałościowe na rozciąganie i na wydłużenie względne przy zerwaniu (Tabl. 5.15 i 5.16). Stwierdzono, że naprężenie zrywające maleje dla próbek o większych zawartościach modyfikatora. Efekt ten związany jest prawdopodobnie z brakiem spójności wewnątrzcząsteczkowej pomiędzy poszczególnymi składnikami, tworzącymi układ oraz niejednorodnością czyli tzw. nieciągłościami strukturalnymi, powodującymi koncentrację naprężeń przede wszystkim na krawędziach skaz. Skazy stały się początkiem lokalnego rozchodzenia się pęknięcia i rozerwania próbki, zanim jeszcze obserwowane naprężenie osiągnęło wielkość, wynikającą z sił spójności występujących w badanym układzie. Wyjątkowo dla układu $E/A=1,5$ po wprowadzeniu 1% HEMA, zaobserwowano 100% wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do układu niemodyfikowanego.

Tablica 5.15. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$

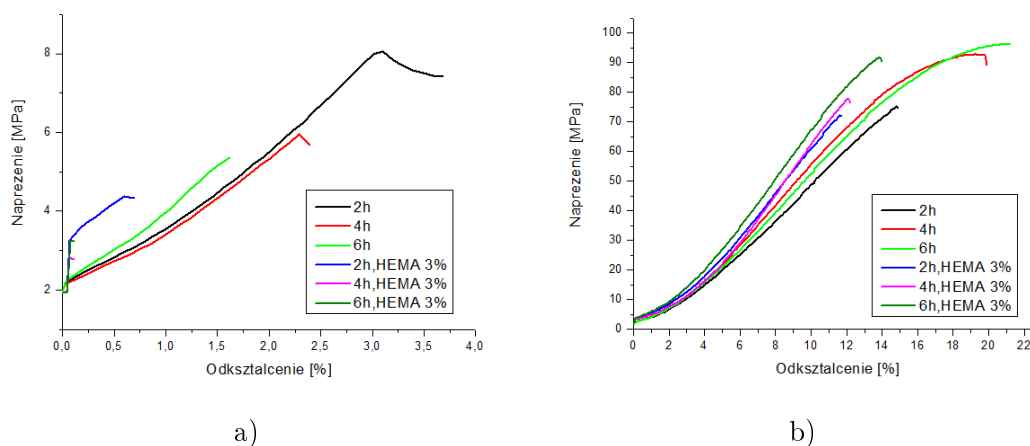
HEMA [%]	wytrzymałość na rozciąganie σ , [MPa]					
	E/A=1,5			E/A=2,0		
	czas wygrzewania					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	5,9±1,9	5,4±0,5	5,1±0,4	26,7±0,9	28,4±0,9	31,8±0,9
0,5	4,6±1,3	4,2±1,9	5,1±0,9	43,4±6,7	22,6±6,6	51,2±2,3
1,0	11,0±3,1	9,5±2,5	11,3±1,2	46,6±1,4	37,0±5,5	20,2±3,4
1,5	3,5±0,6	2,4±0,02	2,8±0,9	37,9±0,1	84,9±0,3	35,7±1,1
2,0	3,0±0,4	-	3,3±0,7	49,0±4,4	32,5±3,1	67,5±0,6
2,5	2,2±0,4	3,7±0,5	4,0±0,8	53,3±10,7	76,1±6,7	71,2±8,5
3,0	3,1±1,1	2,5±0,2	3,3±0,2	72,0±2,9	77,5±2,9	91,4±4,1

Wykresy zaprezentowane na Rys. 5.12 a) i b) ilustrują zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układów modyfikowanych 3% ilością HEMA przy różnych stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych w stosunku do układu niemodyfikowanego. W przypadku układu $E/A=1,5$ dodatek modyfikatora w ilości 3%

Tablica 5.16. Wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$

wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r [%]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
HEMA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	2,8±0,3	1,9±0,4	1,4±0,3	6,6±0,01	6,8±0,01	7,7±0,01
0,5	0,5±0,3	1,1±0,9	0,7±0,3	9,0±1,4	6,2±1,0	10,8±0,3
1,0	2,0±0,3	2,3±0,8	2,8±0,4	8,2±0,2	4,5±1,0	5,1±0,2
1,5	0,2±0,1	0,1±0,01	0,1±0,01	6,8±0,3	13,6±0,1	6,7±0,01
2,0	0,5±0,05	-	0,2±0,05	8,9±0,7	8,0±0,5	9,4±2,01
2,5	0,1±0,01	0,3±0,01	0,4±0,01	9,6±0,5	11,6±1,0	11,3±1,2
3,0	0,2±0,01	0,1±0,01	0,1±0,06	11,6±0,8	11,9±0,8	13,6±0,4

spowodował około 50% spadek naprężenia rozciągającego, przy jednoczesnym obniżeniu odkształcenia o około 93% w stosunku do układu niemodyfikowanego. Dodatek 3% HEMA do układu $E/A=1,5$ nie wpływa korzystnie na badaną właściwość (Rys. 5.12 a)).



Rysunek 5.12. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego 3% HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ – a) i $E/A=2,0$ – b) Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.

W przeciwieństwie do układu $E/A=1,5$ zawierającego 3% HEMA, 3% dodatek HEMA do układu $E/A=2,0$ spowodował około 1,7–krotny wzrost naprężenia rozciągającego wraz ze wzrostem o około 75% wydłużenia względnego przy zerwaniu w stosunku do układu niemodyfikowanego pod wpływem czasu wygrzewania. Uzyskane układy wykazują znacznie lepsze właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu (Rys. 5.12 b)).

Zastosowanie jako modyfikatora FHPA, już przy $E/A=1,5$, spowodowało wyraźny wzrost wytrzymałości na rozciąganie próbek modyfikowanych w stosunku do układów niemodyfikowanych (Tabl. 5.17). Wraz ze wzrostem ilości zastosowanego FHPA stwierdzono wzrost naprężenia zrywającego, za wyjątkiem układu zawierającego 0,5% FHPA, wygrzewanego przez 4 h, 1,5% FHPA wygrzewanego przez 2 h, 4 h i 6 h oraz 2,5% FHPA wygrzewanego przez 4 h. Czas wygrzewania wpłynął korzystnie na badaną właściwość, powodując wzrost naprężenia zrywającego w obrębie układu zawierającego 1% lub 2% FHPA (Tabl. 5.17).

W przypadku układu $E/A=1,5$ z 2% zawartością FHPA uzyskano najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie, jak i wydłużenia względne przy zerwaniu w zależności od czasu wygrzewania układu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu wygrzewania

Tablica 5.17. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$

wytrzymałość na rozciąganie σ_r [MPa]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
FHPA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	5,9±1,9	5,4±0,5	5,0±0,4	26,7±0,9	28,4±0,9	31,8±0,9
0,5	14,7±1,2	3,6±0,8	17,5±3,0	38,9±1,1	66,8±3,0	41,4±5,1
1,0	9,4±0,3	11,3±0,9	18,4±0,1	19,8±2,2	23,1±6,4	23,8±1,7
1,5	3,9±0,3	3,1±0,2	4,0±0,3	21,3±0,1	27,3±3,6	20,1±0,8
2,0	22,7±4,8	35,2±2,3	38,8±1,4	29,0±6,2	67,2±0,7	32,3±2,7
2,5	26,2±2,0	3,8±0,9	5,2±0,05	79,8±1,6	31,7±2,3	43,3±0,8
3,0	-	-	-	48,2±1,0	64,7±1,0	65,3±1,9

badanego układu, wzrastała wartość wytrzymałości na rozciąganie względem układu niemodyfikowanego o 284%, 551% i 676% odpowiednio dla 2 h, 4 h i 6 h wygrzewania przy 125%, 542% oraz 828% wzroście wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Analizując uzyskane wartości dla układów $E/A=2,0$ stwierdzono, że jedynie w przypadku zastosowania 1% lub 1,5% FHPA w badanym układzie (Tabl.5.17), uzyskano obniżoną wartość wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do układów niemodyfikowanych niezależnie od czasu wygrzewania. Dla pozostałych układów uzyskano wyższe wartości wytrzymałości w odniesieniu do wartości układów niemodyfikowanych wygrzewanych w odpowiednim czasie.

Porównując rolę obu zastosowanych modyfikatorów w układach otrzymanych przy jednakowym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych stwierdzono, że dla układu $E/A=1,5$ dodatek 1% HEMA lub 2% FHPA wykazuje najlepszą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do „czystego układu”. W przypadku układu $E/A=2,0$, najbardziej skuteczne było zastosowanie zarówno 3% HEMA lub 3% FHPA względem układu niemodyfikowanego.

Tablica 5.18. Wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$

wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r [%]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
Czas wygrzewania						
FHPA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	2,8±0,3	1,9±0,4	1,4±0,3	6,6±0,01	6,8±0,01	7,7±0,01
0,5	4,2±0,3	2,2±0,9	4,5±0,8	18,0±0,8	18,3±0,2	10,3±2,2
1,0	2,7±0,6	3,4±0,3	6,9±3,2	8,9±1,3	8,2±3,0	8,1±2,2
1,5	2,8±1,7	1,1±0,1	1,3±0,1	5,3±0,3	7,2±0,2	7,3±0,6
2,0	6,3±0,7	12,2±0,8	13,0±1,2	8,8±0,7	23,7±1,0	9,1±0,5
2,5	9,8±2,2	1,9±1,0	1,4±0,01	18,6±0,8	8,6±0,7	9,0±0,6
3,0	-	-	-	15,9±1,0	17,8±1,0	17,0±0,8

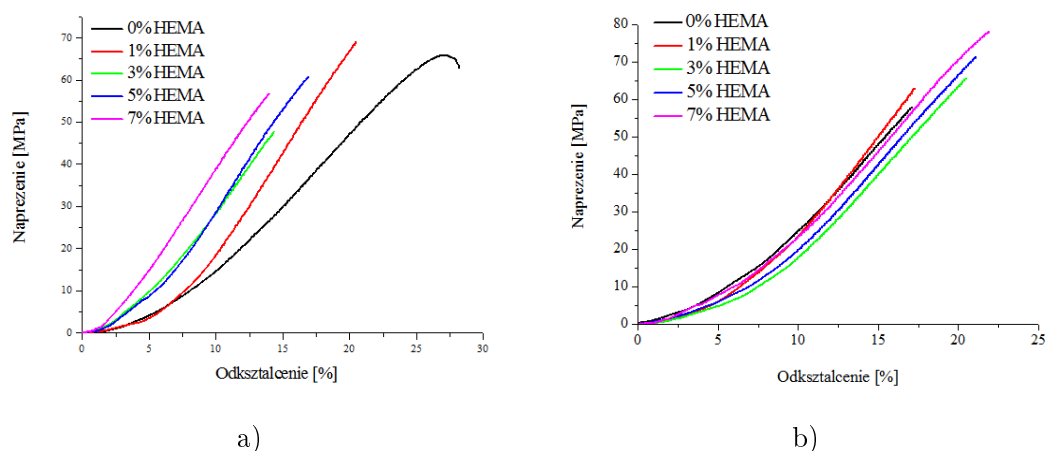
Wyniki uzyskane podczas statycznego rozciągania próbek układów DGEBA/HEMA/DDM i DGEBA/FHPA/DDM, wykonanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych, wynoszących $E/A=3,0$ lub $4,0$ oraz przy różnych ilościach użytego modyfikatora, prezentują Tabl. 5.19 i 5.20 oraz Rys. 5.13 ÷ 5.14.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że przy stosunku $E/A=3,0$ 3% dodatek HEMA powoduje wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie w odniesieniu do układu niemodyfikowanego wydłużenia względnego (Tabl. 5.19, Rys. 5.13 a)). Naj-

niższą wartość wytrzymałości zanotowano przy 5% zawartości HEMA. Dla analizowanego układu obserwowany jest systematyczny spadek wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu w stosunku do układu niemodyfikowanego (Tabl. 5.19). Wytrzymałość na rozerwanie spada wraz ze wzrostem ilości dodawanego HEMA. W przypadku układów $E/A=4,0$ modyfikowanego za pomocą HEMA w porównaniu do układu niemodyfikowanego, stwierdzono systematyczny wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie jak i wydłużenia względnego przy zerwaniu wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego do układu metakrylanu 2-hydroksyetylu (Tabl. 5.19, Rys. 5.13 b)). W porównaniu do układów modyfikowanych za pomocą HEMA, otrzymana struktura wewnętrzna układów z wbudowanym FHPA wykazuje większą spójność.

Tablica 5.19. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,00$

HEMA [%]	wytrzymałość na rozciąganie σ , [MPa]		wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r [%]	
	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$
0,0	61,7±7,8	58,5±5,7	25,0±3,3	17,2±3,6
1,0	61,4±3,9	60,7±3,3	17,0±1,4	17,3±1,5
3,0	66,5±3,9	67,3±1,4	19,8±1,3	20,8±1,7
5,0	36,8±10,9	61,3±8,3	12,2±2,1	19,7±1,6
7,0	55,6±5,3	73,7±4,4	18,4±2,9	20,1±1,8



Rysunek 5.13. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego różną ilością HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ – a) oraz $4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.

Wykresy, zaprezentowane na Rys. 5.13 a) i b), ilustrują zależności naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych HEMA. Analizując uzyskane przebiegi naprężeń rozciągających w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=3,0$ stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości dodanego HEMA krzywa biegnie pod większym kątem nachylenia do osi odkształcenia, co oznacza, że badane próby ulegają szybszemu zerwaniu przy maksymalnych naprężeniach przy niewielkim odkształceniu (Rys. 5.13 a)). W przypadku układów $E/A=4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA przebiegi krzywych są bardzo podobne. Krzywe, obrazujące wzrost naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia, biegną łagodniej, osiągając wysokie naprężenia, powodujące ze-

rwanie badanej próby przy znacznym odkształceniu względem układu niemodyfikowanego (Rys. 5.13 b)).

Podobny efekt zaobserwowano podczas zastosowania akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (Tabl. 5.20 oraz Rys. 5.14 a) i b)). Wytrzymałość na rozciąganie dla układu $E/A=3,0$, wzrastała wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora do wartości 2,5% wagowy użytych w stosunku do DGEBA i osiągnęła odpowiednio wartości 63,16 MPa i 68,35 MPa, po czym odnotowano spadek. Niezależnie od ilości zastosowanego FHPA, obserwowano spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu (Tabl. 5.20, Rys. 5.14 a)). W przypadku układu $E/A=4,0$, jedynie przy 2,5% zawartości FHPA zanotowano wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie, przy najmniejszym obniżeniu wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu w stosunku do układu niemodyfikowanego (Tabl. 5.20, Rys. 5.14 b)).

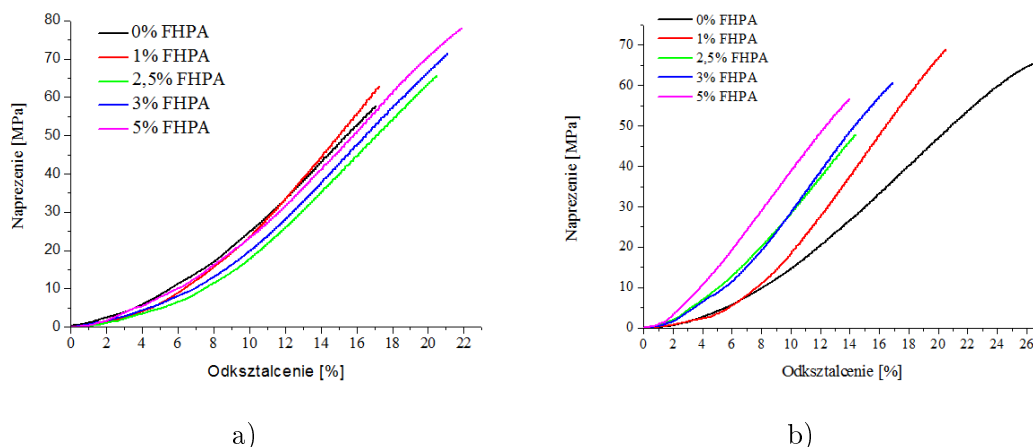
Tablica 5.20. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$

FHPA [%]	wytrzymałość na rozciąganie σ , [MPa]		wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r [%]	
	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$
0,0	61,7±7,8	58,5±5,7	25,0±3,3	17,2±3,6
1,0	61,2±2,3	44,9±4,7	23,9±4,3	10,2±0,9
2,5	63,2±7,0	68,3±2,8	16,2±1,4	15,8±0,1
3,0	60,1±3,2	57,0±8,5	15,8±1,8	12,6±1,8
5,0	57,2±3,5	53,5±6,1	14,0±1,3	11,9±0,8

Rysunki 5.14 a) i b) ilustrują zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$, modyfikowanych FHPA. Krzywe, prezentujące zmiany naprężeń w funkcji odkształcenia dla modyfikatora FHPA przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=3,0$ i $4,0$ przebiegają w zbliżony sposób. Dla układu $E/A=3,0$ (Rys. 5.14 a)), wraz ze wzrostem ilości zastosowanego FHPA naprężenie wzrasta szybciej przy małych zmianach wydłużenia. W przypadku układów $E/A=4,0$ (Rys. 5.14 b)) modyfikowanego za pomocą FHPA, krzywe biegną w porównywalny sposób do krzywych zaprezentowanych na Rys. 5.13 b) dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego za pomocą HEMA.

Układy, których krzywe biegną pod mniejszym kątem nachylenia do osi odkształcenia, znacznie wolniej osiągają maksymalne naprężenie zrywające.

Wybrane układy $E/A=3,0$ i $4,0$, modyfikowane za pomocą HEMA lub FHPA, poddano dodatkowej modyfikacji poprzez wprowadzenie prepolimeru uretanowego. Tablica 5.21 przedstawia uzyskane zależności w funkcji ilości zastosowanego prepolimeru uretanowego w obecności metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA). Dodatek prepolimeru uretanowego do kompozycji DGEBA/DDM przy stosunku molowym $E/A=3,0$, nie wpływa na zmianę naprężeń wytrzymałości na rozciąganie, natomiast znacznie obniża wydłużenie przy zerwaniu. Jednoczesne zastosowanie modyfikatora HEMA z p -PU powoduje widoczny spadek naprężenia i wydłużenia wraz ze wzrostem ilości dodanego p -PU dla układów zawierających 1% HEMA. Dla układów zawierających 7% HEMA obserwowany jest systematyczny



Rysunek 5.14. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego różną ilością FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ – a) oraz $4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.

wzrost wartości naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu w miarę wprowadzania większej ilości prepolimeru uretanowego.

Układy $E/A=4,0$, modyfikowane prepolimerem uretanowym i metakrylanem 2-hydroksyetylu charakteryzują się spadkiem zarówno wartości naprężeń zrywających, jak i wydłużeń przy zerwaniu wraz ze wzrostem ilości dodawanego p -PU przy stałej wartości HEMA.

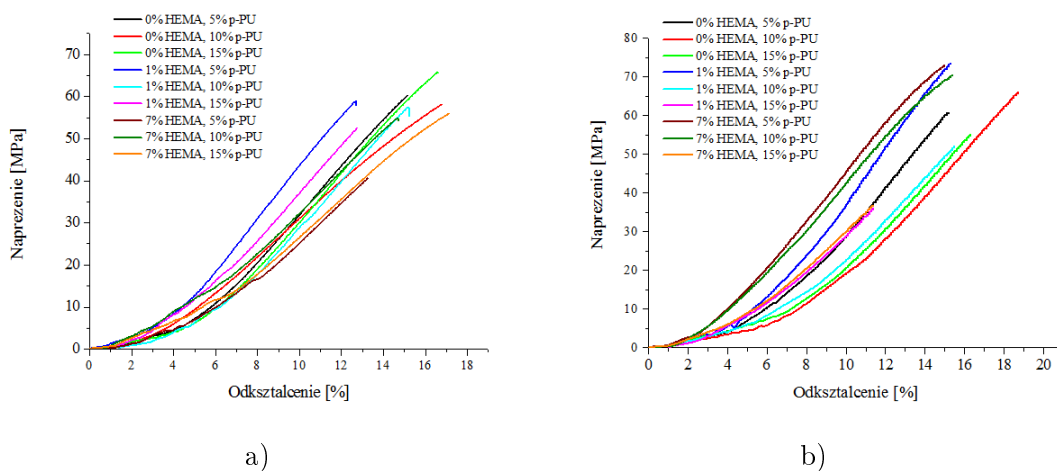
Tablica 5.21. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/HEMA- p -PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$

p-PU [%]	HEMA [%]	wytrzymałość na rozciąganie σ , [MPa]		wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r , [%]	
		E/A=3,0	E/A=4,0	E/A=3,0	E/A=4,0
0,0	0,0	61,7±7,8	58,5±5,7	25,0±3,3	17,2±3,63
5,0		58,6±10,2	61,6±2,6	17,3±1,9	15,9±0,82
10,0		55,8±3,9	63,8±2,2	16,9±0,9	17,3±1,4
15,0		65,7±2,0	59,3±3,9	13,7±2,6	19,2±2,9
0,0	1,0	61,4±3,9	60,7±3,3	17,0±1,4	17,3±1,5
5,0		61,2±6,2	59,4±14,0	15,2±2,3	14,9±0,3
10,0		58,3±5,3	55,5±3,3	15,8±0,5	17,0±1,5
15,0		53,0±11,2	32,3±3,8	14,9±2,7	10,9±0,8
0,0	7,0	55,5±5,3	73,7±4,4	18,4±2,9	20,1±1,8
5,0		42,9±12,2	71,4±1,6	12,9±2,1	13,4±2,8
10,0		55,5±1,6	70,1±0,4	15,2±0,5	14,9±1,0
15,0		52,1±3,5	37,5±2,9	16,1±1,0	13,7±2,0

Rysunki 5.15 a) i b) ilustrują zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$, zawierających dwa modyfikatory HEMA i prepolimer uretanowy p -PU. Analiza układu $E/A=3,0$ (Rys. 5.15 a)) ze względu na wpływ ilości dodanego HEMA oraz p -PU wskazuje, że kąt nachylenia krzywych i przebieg zmiany naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla prób bez dodatku HEMA modyfikowanych jedynie prepolimerem uretanowym są bardzo podobne i nie ulegają znacznym zmianom

wraz ze wzrostem ilości zastosowanego p -PU. Układy zawierające 1% HEMA oraz 5% lub 10% p -PU osiągają zbliżone wartości naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia, jednakże krzywa przebiegu zmiany naprężenia od odkształcenia dla 10% p -PU ma łagodniejsze nachylenie, co świadczy o wolniejszym wzroście do maksymalnej wartości naprężenia niż wywołujące je odkształcenie. Próbka jest bardziej wytrzymała aniżeli układ zawierający 1% HEMA i 5% p -PU. Najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia przedstawia krzywa dla układu zawierającego 15% p -PU i 7% HEMA. Układ ten osiąga największą wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu, tj. odkształcenie wynosi ok. 17% względem próby wyjściowej przy wartości uzyskanego naprężenia rozciągającego ok. 55 MPa.

Analiza uzyskanych przebiegów naprężeń rozciągających w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=4,0$ (Rys. 5.15 b)) wskazuje, że próbki modyfikowane jedynie za pomocą p -PU, przy takim samym naprężeniu, ulegają większemu odkształceniu w stosunku do próbek zawierających oba modyfikatory HEMA i p -PU. Dla układów z dodatkiem 5% p -PU wraz ze wzrostem ilości zastosowanego HEMA próbki ulegają porównywalnym odkształceniom przy wyraźnie wyższych naprężeniach w stosunku do układów niemodyfikowanych. Wzrost ilości dodanego HEMA powoduje gwałtowniejszy przebieg krzywych ilustrujących zmiany naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia. Zwiększenie ilości p -PU do 10% lub 15% wagowych z 5% powoduje zmniejszenie odkształcenia przy takim samym naprężeniu.



Rysunek 5.15. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/HEMA- p -PU/DDM dla $E/A=3,0$ – a) oraz $E/A=4,0$ – b).

Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.

W tabelicy 5.22 zestawione zostały uzyskane rezultaty wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów modyfikowanych prepolimerem uretanowym w obecności akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA). Układy modyfikowane jedynie prepolimerem uretanowym w ilości 5% i 10%, przy stosunku grup epoksydowych do grup aminowych wynoszącym $E/A=3,0$, wykazują spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Najmniej korzystny efekt dla układu $E/A=3,0$ uzyskano dla prób zawierających 2,5% FHPA i 15% p -PU. Wartość wytrzymałości na rozciąganie spadła o ok. 50% w stosunku do układu modyfikowanego jedynie FHPA w ilości 2,5% oraz do układu modyfikowanego jedynie p -PU w ilości 15%.

W obu przypadkach wydłużenie względne przy zerwaniu obniżyło się o 50% względem „czystych układów”. Najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia uzyskano dla układu zawierającego 2,5% FHPA oraz 5% *p*-PU względem układu modyfikowanego jedynie 5% *p*-PU. Wytrzymałość na rozciąganie wzrosła z 58,5 MPa do 67,6 MPa, co stanowi wzrost o 15% wartości uzyskanej dla układu niemodyfikowanego za pomocą FHPA przy zbliżonej wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Tablica 5.22. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/FHPA-*p*-PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$

p-PU [%]	FHPA [%]	wytrzymałość na rozciąganie σ [MPa]		wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r [%]	
		E/A=3,0	E/A=4,0	E/A=3,0	E/A=4,0
0,0	0,0	61,7±7,8	58,5±5,7	25,0±3,3	17,2±3,6
5,0		58,6±10,2	61,6±2,6	17,3±1,9	15,9±0,8
10,0		55,8±3,9	63,8±2,2	16,9±0,9	17,3±1,4
15,0		65,7±2,0	59,3±3,9	13,7±2,6	19,2±2,9
0,0	2,5	63,2±6,9	68,3±2,8	16,2±1,4	15,8±0,1
5,0		67,6±0,4	72,6±2,0	17,8±0,1	15,0±1,0
10,0		63,9±3,8	75,2±8,5	15,0±2,0	15,1±1,2
15,0		29,6±1,1	69,5±7,0	7,9±0,1	14,4±1,9
0,0	5,0	57,2±3,5	53,5±6,1	13,9±1,3	11,9±0,8
5,0		63,5±1,6	62,5±2,9	14,6±1,1	13,8±0,9
10,0		36,1±8,6	61,0±4,3	9,1±1,8	14,3±0,7
15,0		61,6±2,6	48,4±7,3	13,9±0,9	13,5±0,5

Układy otrzymane przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych, wynoszącym $E/A=4,0$ wykazują wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z „układami czystymi”, jedynie układ modyfikowany 5% FHPA i 15% *p*-PU, wykazał najmniejszą wartość wytrzymałości na rozciąganie względem układu zawierającego jedynie 5% FHPA (Tabl. 5.22). Dodatek do układu niemodyfikowanego 15% *p*-PU spowodował 11% wzrost wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu przy porównywalnej wartości wytrzymałości na rozciąganie. W obrębie układu modyfikowanego 2,5% FHPA najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia uzyskano przy 10% dodatku *p*-PU. Wartość wytrzymałości na rozciąganie wzrosła o 10% przy jednakowym wydłużeniu względnym przy zerwaniu. Analizując parametry dla układu modyfikowanego 5% ilością FHPA stwierdzono, że 5% dodatek *p*-PU spowodował ok. 17% wzrost wartości na rozciąganie i 16% wzrost wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu, jest to najbardziej korzystna zmiana zależności naprężenia od odkształcenia w zakresie przeprowadzonych badań.

5.5. Właściwości mechaniczne otrzymanych układów epoksydowych przy statycznym zginaniu

Uzyskane wartości właściwości mechanicznych otrzymanych układów epoksydowych przy statycznym zginaniu analizowano ze względu na wpływ czasu wygrzewania, stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych, ilości zastosowanych modyfikatorów

akrylanowych oraz modyfikatorów akrylanowych w połączeniu z prepolimerem uretanowym.

W przeciwieństwie do uzyskanych wyników wytrzymałości na rozciąganie okazało się, że dodatek HEMA do układu $E/A=1,5$ powoduje w większości przypadków wzrost wytrzymałości na zginanie w porównaniu z układami niemodyfikowanymi. Dla układów wygrzewanych przez 2 h, już dodatek 1% lub 1,5% HEMA spowodował wzrost wytrzymałości na zginanie. Próbkę zawierającą 1,5% HEMA wygrzewane przez 2 h uzyskały 80% wzrost wytrzymałości na zginanie, zwiększając o 367% odkształcenia w porównaniu do próbki niemodyfikowanej. Dla próbek badanego układu wygrzewanych przez 4 h, wytrzymałość na zginanie wzrosła o 204%, natomiast wzrost o około 300% uzyskano po 6 h wygrzewania w stosunku do układu niemodyfikowanego (Tabl. 5.23 i 5.24). Najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia dla układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=2,0$, osiągnięto dla próbek zawierających 2% HEMA i wygrzewanych przez 6 h (Tabl. 5.23, Rys. 5.16). Uzyskane wartości wytrzymałości na zginanie były wyższe w stosunku do układu niemodyfikowanego, natomiast uzyskane wartości wytrzymałości dla próbek wygrzewanych przez 2 h lub 4 h były nieznacznie niższe od wartości stwierdzonych dla „czystego układu”.

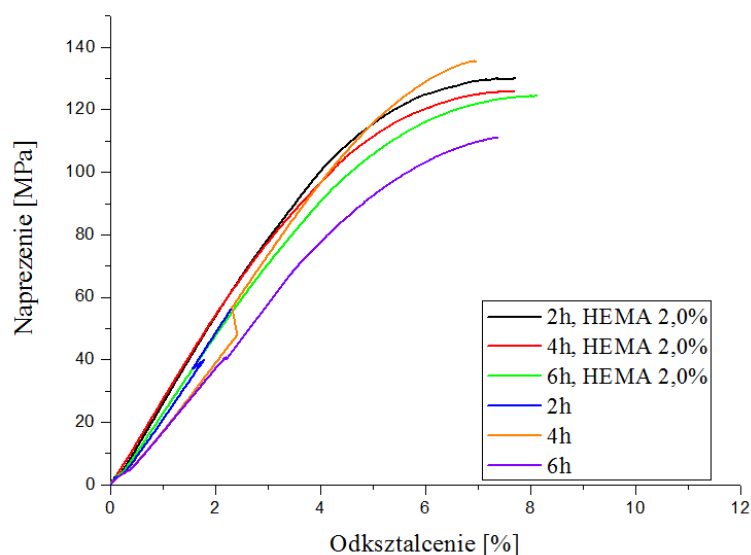
Czas wygrzewania nie wpłynął na zmianę wartości maksymalnego ugięcia przy zginaniu. Wartość uzyskanych ugięć, w zależności od czasu, była porównywalna z pomiarami wykonanymi dla układów niemodyfikowanych. Stwierdzono, że dodatek HEMA w ilości 2% wagowych do układu otrzymanego przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=2,0$ ulepszył wytrzymałość na zginanie.

Tablica 5.23. Wartości wytrzymałości na zginanie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i 2,0

wytrzymałość na zginanie σ_{fm} [MPa]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
HEMA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	44,0±2,0	24,1±2,0	18,5±2,0	135,5±10,0	135,5±8,0	111,2±9,0
0,5	29,6±2,2	31,2±7,5	46,0±4,5	110,3±8,8	95,3±9,3	114,6±12,3
1,0	50,3±11,5	90,7±8,3	43,3±7,4	103,8±8,8	119,3±4,5	106,0±2,6
1,5	78,9±3,0	73,3±6,0	73,0±16,0	60,9±1,5	68,2±1,5	94,1±2,6
2,0	25,6±4,2	49,7±4,5	63,1±16,5	130,0±15,5	125,4±13,3	123,7±3,4
2,5	27,7±4,2	27,0±0,6	29,4±8,5	119,0±6,8	109,1±8,3	126,0±10,2
3,0	23,4±3,6	36,2±3,4	31,0±4,8	-	64,1±4,7	102,2±8,8

Tablica 5.24. Wartości granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i 2,0

graniczne ugięcie przy zginaniu ϵ_{fm} [%]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
HEMA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	1,8±0,1	1,84±0,1	1,3±0,1	6,9±0,05	6,9±0,05	7,4±0,05
0,5	1,8±0,1	1,32±0,21	1,6±0,3	10,8±0,3	11,0±0,4	9,8±0,4
1,0	1,8±0,1	3,5±0,37	2,2±0,2	10,6±0,3	12,3±0,3	10,9±2,0
1,5	8,4±0,9	9,4±0,13	8,5±0,5	3,6±1,1	5,8±1,1	10,9±1,5
2,0	0,9±0,1	1,9±0,02	2,0±0,5	7,7±0,3	7,9±2,8	8,0±1,7
2,5	1,3±0,1	1,3±0,29	1,0±0,1	12,0±1,2	13,3±1,8	6,3±1,7
3,0	0,7±0,01	1,3±0,24	1,0±0,2	-	8,8±2,4	8,7±2,0



Rysunek 5.16. Zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=2,0$ modyfikowanego HEMA w ilości 2%. Wykres pomiarowy z programu „testXpert Machine”.

Zastosowanie akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu wpływa korzystnie na wytrzymałość na zginanie. Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu 2% FHPA dodanych do układu $E/A=1,5$ oraz wygrzewanych przez 2 h. Wartość naprężenia zginającego wzrosła o przeszło 120% z 44,0 MPa do 97,7 MPa. Dla prób wygrzewanych przez 4 h i 6 h wytrzymałość na zginanie względem układu niemodyfikowanego wzrosła odpowiednio o ok. 260% i 150%. Dla rozpatrywanego układu uzyskano 344%, 384% oraz 746% zwiększenia granicznego ugięcia podczas zginania odpowiednio dla 2 h, 4 h i 6 h wygrzewania w stosunku do „układu czystego” (Tabl. 5.25 i 5.26).

Tablica 5.25. Wartości wytrzymałości na zginanie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i 2,0

FHPA [%]	wytrzymałość na zginanie σ_{FM} [MPa]					
	E/A=1,5			E/A=2,0		
	czas wygrzewania					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	44,0±2,0	24,1±2,0	18,5±2,0	135,5±10,0	135,5±8,0	111,2±9,0
0,5	48,5±2,5	41,4±3,4	35,7±3,0	87,17±18,8	122,3±1,7	83,5±6,3
1,0	17,3±6,2	64,7±1,9	51,9±0,6	34,06±9,8	39,9±3,9	35,4±2,0
1,5	12,2±3,9	15,0±1,5	6,8±1,6	43,22±2,8	78,0±3,3	73,0±0,2
2,0	97,7±6,7	87,9±8,8	47,7±2,5	65,20±3,3	54,6±12,8	118,0±5,8
2,5	12,0±1,5	13,4±1,0	8,8±1,3	146,43±3,3	136,8±2,2	133,0±0,4
3,0	-	-	-	124,06±10,5	125,2±4,5	100,1±17,4

Bardzo dobre rezultaty wytrzymałości na zginanie, wynoszące 146,4 MPa, osiągnięto dla układów $E/A=2,0$, modyfikowanych 2,5% ilością FHPA wygrzewanych przez 2 h z jednoczesnym maksymalnym ugięciem wynoszącym 11,7% względem układu niemodyfikowanego FHPA.

Dla układów DGEBA/DDM (Tabl. 5.27 i Rys. 5.17 a)), otrzymanych przy stosunku molowym $E/A=3,0$, dodatek modyfikatora powoduje spadek naprężeń oraz odkształceń wywołanych przez siłę zginającą. Dla układów przygotowanych przy stosunku molowym

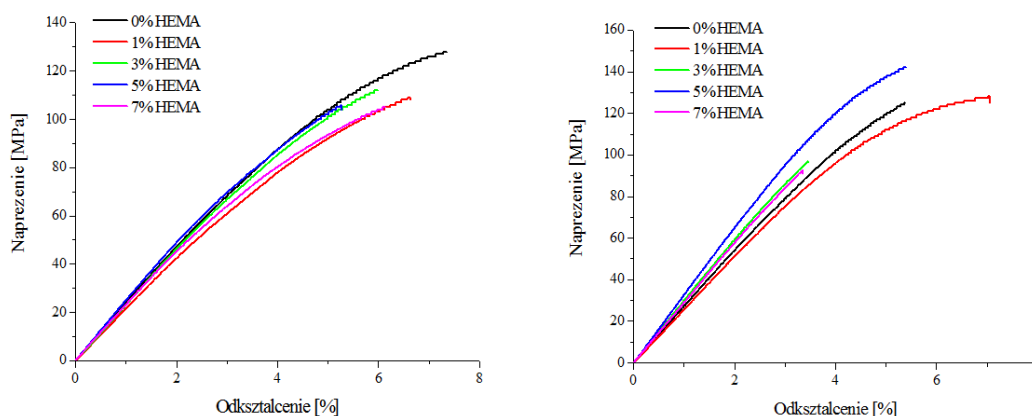
Tablica 5.26. Wartości granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHFA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$

graniczne ugięcie przy zginaniu ϵ_{FM} [%]						
E/A=1,5			E/A=2,0			
czas wygrzewania						
FHFA [%]	2h	4h	6h	2h	4h	6h
0,0	1,8±0,1	1,84±0,1	1,3±0,1	6,9±0,05	6,9±0,05	7,4±0,05
0,5	1,9±0,01	1,8±0,02	2,0±0,03	16,3±0,3	13,0±0,8	15,9±1,0
1,0	0,8±0,02	3,0±0,7	2,0±0,05	2,5±0,3	2,5±0,4	2,3±0,8
1,5	1,1±0,2	0,9±0,05	0,7±0,02	2,9±0,3	3,2±0,2	6,5±0,9
2,0	8,0±0,3	8,9±0,5	11,0±0,5	4,1±0,2	2,8±0,6	12,1±1,5
2,5	0,7±0,02	0,7±0,03	0,6±0,1	11,7±0,1	12,8±2,8	13,2±1,5
3,0	-	-	-	7,9±0,9	7,8±1,2	8,5±0,4

$E/A=4,0$, wytrzymałość na zginanie wraz ze wzrostem ilości zastosowanego HEMA ulega obniżeniu. Jednakże 5% dodatek modyfikatora HEMA do układu $E/A=4,0$ przy 28% wroście wytrzymałości na zginanie spowodował obniżenie o około 8% granicznego ugięcia przy zginaniu względem próbki niemodyfikowanej (Tabl. 5.27 i Rys. 5.17 b)).

Tablica 5.27. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$

HEMA [%]	wytrzymałość na zginanie σ_{FM} [MPa]		graniczne ugięcie przy zginaniu ϵ_{FM} [%]	
	E/A=3,0	E/A=4,0	E/A=3,0	E/A=4,0
0,0	129,6±2,6	113,6±8,6	8,1±0,8	6,2±0,1
1,0	127,5±2,8	128,6±4,5	5,4±0,04	7,5±0,7
3,0	122,5±13,5	98,6±17,7	5,3±0,7	3,5±0,9
5,0	120,9±8,7	145,3±4,9	7,4±1,4	6,0±0,6
7,0	102,8±8,6	94,8±12,9	5,2±0,6	3,5±0,5



Rysunek 5.17. Zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego różną ilością HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ – a) oraz $4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.

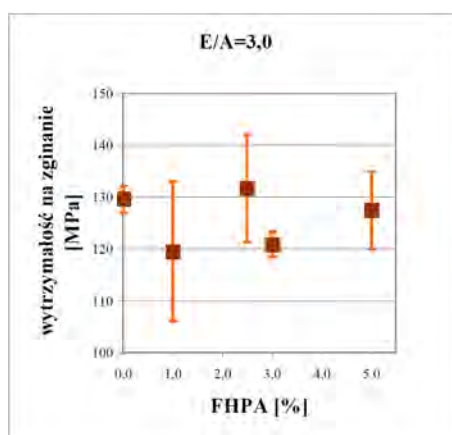
Rysunek 5.17 a) ilustruje zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=3,0$, modyfikowanego różną ilością HEMA. Krzywa, obrazująca układ

zawierający 1% HEMA, biegnie najbardziej łagodnie. Kąt nachylenia krzywej do osi odkształcenia jest najmniejszy przy maksymalnym odkształceniu, układ osiąga maksymalną wartość wytrzymałości na zginanie w porównaniu z układem niemodyfikowanym.

Tablica 5.28 przedstawia zestawienie rezultatów uzyskanych dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$, modyfikowanych akrylanem 3-fenoksy-2-hydrokyprowanu. Najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia dla układu $E/A=3,0$, uzyskano przy 2,5% zawartości modyfikatora FHPA (Rys. 5.18). Przy porównywalnym naprężeniu uzyskano 15% spadek wartości granicznego ugięcia przy zginaniu w stosunku do układu niemodyfikowanego. W porównaniu z uzyskanymi wartościami dla układu $E/A=3,0$, wartość wytrzymałości na zginanie dla układu $E/A=4,0$ wzrosła o 17% w stosunku do układu niemodyfikowanego. Użycie siły zginającej, powodującej wzrost wytrzymałości na zginanie o 17% spowodował 23% spadek wartości granicznego ugięcia przy zginaniu.

Tablica 5.28. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$

FHPA [%]	wytrzymałość na zginanie σ_{FM} [MPa]		ugięcie przy zginaniu ϵ_{FM} [%]	
	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$
0,0	129,6±2,6	113,6±8,6	8,1±0,8	6,2±0,1
1,0	119,5±13,4	81,9±1,4	6,1±0,9	2,7±0,1
2,5	131,7±10,4	133,4±7,2	6,8±1,5	4,8±0,2
3,0	120,9±2,4	110,8±14,4	5,8±0,6	3,8±0,8
5,0	127,4±7,4	130,8±8,1	6,1±1,2	4,7±0,6



Rysunek 5.18. Wytrzymałości na zginanie w zależności od ilości modyfikatora FHPA dla układu $E/A=3,0$

Układy otrzymane przy stosunku grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących 3,0 i 4,0 poddano dodatkowo modyfikacji prepolimerem uretanowym, a uzyskane rezultaty zamieszczono w Tabl. 5.29 i 5.30.

Przy jednoczesnej modyfikacji układów $E/A=3,0$ metakrylanem 2-hydroksyetylu (HEMA) i prepolimerem uretanowym (p -PU), otrzymano układy o obniżonej wartości wytrzymałości na zginanie (Tabl. 5.29 i Rys. 5.19 a)). Dla układów $E/A=3,0$, modyfikowanych p -PU i p -PU razem z metakrylanem 2-hydroksyetylu, uzyskano obniżenie wytrzymałości przy zginaniu. Dodatek samego p -PU powoduje zmniejszenie granicznego ugięcia

przy zginaniu. Jedynie w przypadku dodatku 5% *p*-PU zanotowano nieznaczny, bo 11%, wzrost granicznego ugięcia układu przy zmniejszeniu o 6% wartości wytrzymałości na zginanie. Najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia dla układu $E/A=3,0$ stwierdzono przy jednoczesnym dodatku 7% HEMA razem z 15% *p*-PU.

Dla tego układu uzyskano wzrost wartości wytrzymałości z 102,8 MPa do 106,4 MPa, co stanowi wzrost o 3,5% oraz 46% wzrost wartości granicznego ugięcia przy zginaniu.

Tablica 5.29. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/HEMA-*p*-PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i 4,0

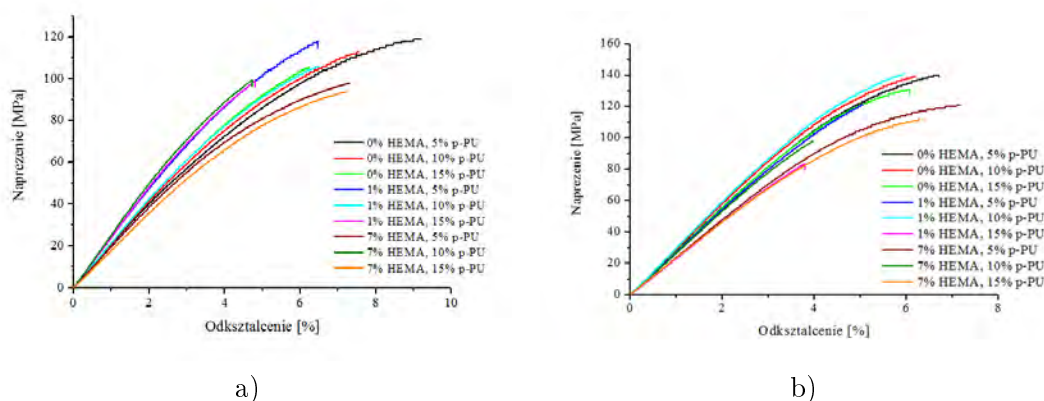
HEMA [%]	<i>p</i> -PU [%]	wytrzymałość na zginanie σ_{fm} [MPa]		graniczne ugięcie przy zginaniu ϵ_{fm} [%]	
		$E/A=3,0$	$E/A=4,0$	$E/A=3,0$	$E/A=4,0$
0,0	0,0	129,6±2,6	113,6±8,6	8,1±0,8	6,2±0,1
	5,0	122,2±3,0	136,2±9,1	9,0±0,2	6,4±1,1
	10,0	113,0±0,2	133,6±4,9	6,6±0,9	5,6±0,5
	15,0	105,9±1,2	108,8±18,7	5,0±1,6	5,0±1,4
1,0	0,0	127,5±2,8	128,6±4,5	5,4±0,04	7,6±0,7
	5,0	117,2±2,7	121,1±2,1	6,4±0,1	4,6±0,4
	10,0	98,4±6,9	137,2±3,8	5,4±1,2	5,6±0,7
	15,0	96,5±7,3	75,7±4,0	4,7±0,7	3,3±0,6
7,0	0,0	102,8±8,6	94,8±12,9	5,2±0,6	3,5±0,5
	5,0	89,7±8,2	127,2±9,9	5,8±2,1	6,5±1,5
	10,0	100,9±4,5	96,2±1,9	4,2±1,1	3,9±0,5
	15,0	106,4±12,6	108,5±3,4	7,6±0,4	5,8±0,6

Układy otrzymane przy stosunku molowym $E/A=4,0$ (Tabl. 5.29 i Rys. 5.19 b)), z dodatkiem prepolimeru uretanowego w ilości 5%, charakteryzują się 19% wzrostem wartości wytrzymałości na zginanie z minimalnym wzrostem granicznego ugięcia przy zginaniu w odniesieniu do układów niemodyfikowanych. Dla układów zawierających 1% wagi HEMA wraz ze zwiększaniem ilości wprowadzonego *p*-PU, następuje nieznaczny spadek wytrzymałości na zginanie i odpowiadających im granicznym ugięciom przy zginaniu. Przy jednoczesnej modyfikacji układu $E/A=4,0$ 10% *p*-PU razem z 1% HEMA zanotowano odstępstwo od tej prawidłowości, a mianowicie wytrzymałość na zginanie wzrosła o 6% z obniżeniem granicznego ugięcia przy zginaniu o 25% w stosunku do układu niemodyfikowanego.

Tablica 5.30. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/FHPA-p-PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$

FHPA [%]	p-PU [%]	wytrzymałość na zginanie σ_{fm} [MPa]		graniczne ugięcie przy zginaniu ϵ_{fm} [%]	
		E/A=3,0	E/A=4,0	E/A=3,0	E/A=4,0
0,0	0,0	129,6±2,6	113,6±8,6	8,1±0,8	6,2±0,1
	5,0	122,2±3,0	136,2±9,1	9,0±0,2	6,4±1,1
	10,0	113,0±0,2	133,6±4,9	6,6±0,9	5,6±0,5
	15,0	105,9±1,2	108,8±18,7	5,0±1,6	5,0±1,4
2,5	0,0	131,7±10,4	133,4±7,2	6,8±1,5	4,8±0,2
	5,0	115,6±3,9	131,2±1,5	5,7±1,6	6,4±0,7
	10,0	126,9±7,4	128,6±3,2	5,3±0,9	4,5±0,9
	15,0	96,85±5,1	117,6±8,2	3,7±0,4	4,8±0,3
5,0	0,0	127,4±7,4	130,8±8,1	6,1±1,2	4,7±0,6
	5,0	122,4±9,6	132,8±2,4	5,4±0,9	5,0±0,7
	10,0	102,1±5,4	120,7±6,2	3,6±1,4	4,3±0,9
	15,0	106,3±3,2	106,2±8,5	4,9±0,6	6,0±0,6

W porównaniu do układów niemodyfikowanych, 5% dodatek p-PU do 7% HEMA spowodował wzrost wytrzymałości na zginanie z wartości 94,78 MPa do 127,21 MPa z 85% zwiększeniem granicznego ugięcia przy zginaniu. Zwiększenie zawartości p-PU do 10% wagowych nie spowodowało wzrostu wartości wytrzymałości na zginanie i osiągnęło wartości zbliżone do wartości układu niemodyfikowanego. Dodatek 15% prepolimeru uretanowego skutkuje ponownym wzrostem wartości wytrzymałości na zginanie oraz 65% wzrostem granicznego ugięcia przy zginaniu.



Rysunek 5.19. Zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/HEMA-p-PU/DDM dla $E/A=3,0$ –a oraz $E/A=4,0$ –b).

Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.

Rysunki 5.19 a) i b) ilustrują zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych HEMA i prepolimer uretanowy p-PU. Analiza uzyskanych przebiegów naprężeń zginających w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=3,0$ wskazała, że próbki modyfikowane 7% HEMA razem z 5% lub 15% p-PU uzyskują przy takim samym naprężeniu, w porównaniu do pozostałych badanych próbek, najwyższe wartości granicznego ugięcia przy zginaniu. Najszybsze złamania podczas wykonywania badań

wytrzymałości na zginanie, uzyskano dla układów modyfikowanych 1% HEMA i 15% *p*-PU oraz 7% HEMA razem z 10% *p*-PU.

Dla układów modyfikowanych wyłącznie prepolimerem uretanowym stwierdzono, że wzrost zawartości HEMA nie wpływa korzystnie na wartości wytrzymałości przy zginaniu. Analiza porównawcza przebiegu krzywych wskazała, że wraz ze wzrostem zawartości prepolimeru uretanowego dla tej samej wartości naprężenia próbki uzyskują mniejsze wartości granicznego ugięcia przy zginaniu. Dla rozpatrywanego układu najwyższą wartość wytrzymałości na zginanie, rzędu 122,2 MPa, osiągnie układ zawierający 5% *p*-PU oraz 11% wroście wartości granicznego ugięcia przy zginaniu.

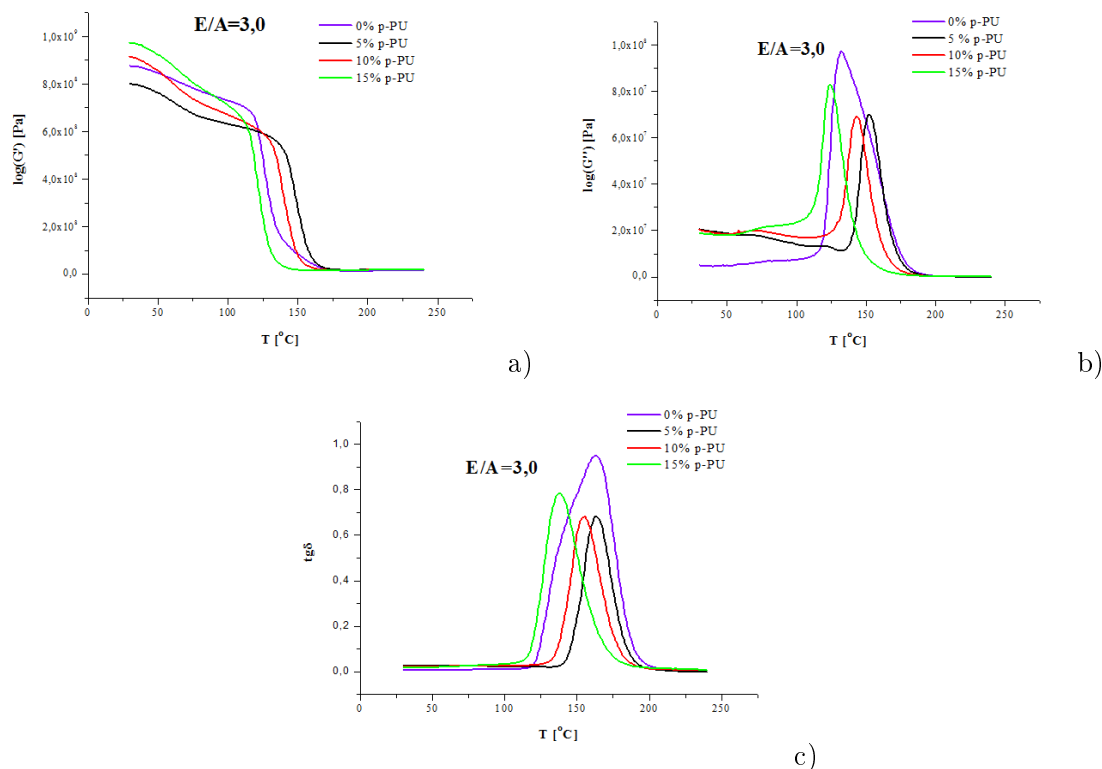
Analiza układu $E/A=4,0$ (Rys. 5.19 b)) ze względu na zmiany ilości dodanego HEMA oraz *p*-PU wskazała, że kąt nachylenia krzywych i przebieg zmian naprężeń zginającego w funkcji odkształcenia dla prób bez dodatku HEMA modyfikowanych jedynie prepolimerem uretanowym jest bardzo podobny. Krzywe, ilustrujące przebieg zmian naprężenia zginającego w zależności od odkształcenia dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego 1% HEMA razem z *p*-PU, różnią się kątem nachylenia do osi odkształcenia. Dla układu z 10% dodatkiem *p*-PU, naprężenie wzrasta szybciej przy porównywalnych odkształceniach. Układy, zawierające 1% HEMA i 10% *p*-PU lub układy zawierające 0% HEMA i 5% lub 10% *p*-PU, osiągają zbliżone wartości właściwości naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia, jednakże krzywa przebiegu zmiany naprężenia od odkształcenia dla układu 0% HEMA i 5% *p*-PU ma łagodniejsze nachylenie, co świadczy o wolniejszym wroście naprężenia niż wywołujące je odkształcenie. Najbardziej korzystną charakterystykę zależności naprężenia od odkształcenia przedstawia krzywa dla układ zawierającego 5% *p*-PU i 7% HEMA. Układ ten osiąga przy tym samym naprężeniu największą wartość granicznego ugięcia przy zginaniu.

Wytrzymałość na zginanie układów $E/A=4,0$, modyfikowanych zarówno prepolimerem uretanowym jak i akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanu, w obrębie tej samej zawartości FHPA w badanych układach malała. Dla prób, zawierających 2,5% FHPA największy spadek wartości wytrzymałości wynoszący 12% w stosunku do układu niemodyfikowanego *p*-PU uzyskano dla 15% zawartości *p*-PU. W przypadku układu modyfikowanego 5% FHPA i 15% *p*-PU uzyskano obniżenie wartości wytrzymałości na zginanie o 19% w stosunku do układu nie zawierającego *p*-PU. Dodatek prepolimeru uretanowego w obrębie tej samej zawartości akrylanu powodował obniżenie badanych parametrów.

5.6. Badania metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych układów epoksydowych

Badania metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) zostały wykonane zarówno dla niemodyfikowanych układów epoksydowych, dla układów zmodyfikowanych za pomocą HEMA lub FHPA, jak i dla układów modyfikowanych za pomocą HEMA lub FHPA w obecności prepolimeru uretanowego *p*-PU. Wyniki badań DMTA, układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA lub FHPA oraz prepolimerem uretanowym, przedstawione na Rys. 5.20÷5.25 oraz w Tabl. 5.31÷5.34, ukazały zależność pomiędzy ich składem chemicznym a charakteryzującymi je zależnościami: modułu zachowawczego (G'), modułu stratności (G'') oraz wartościami temperatury zeszkle-

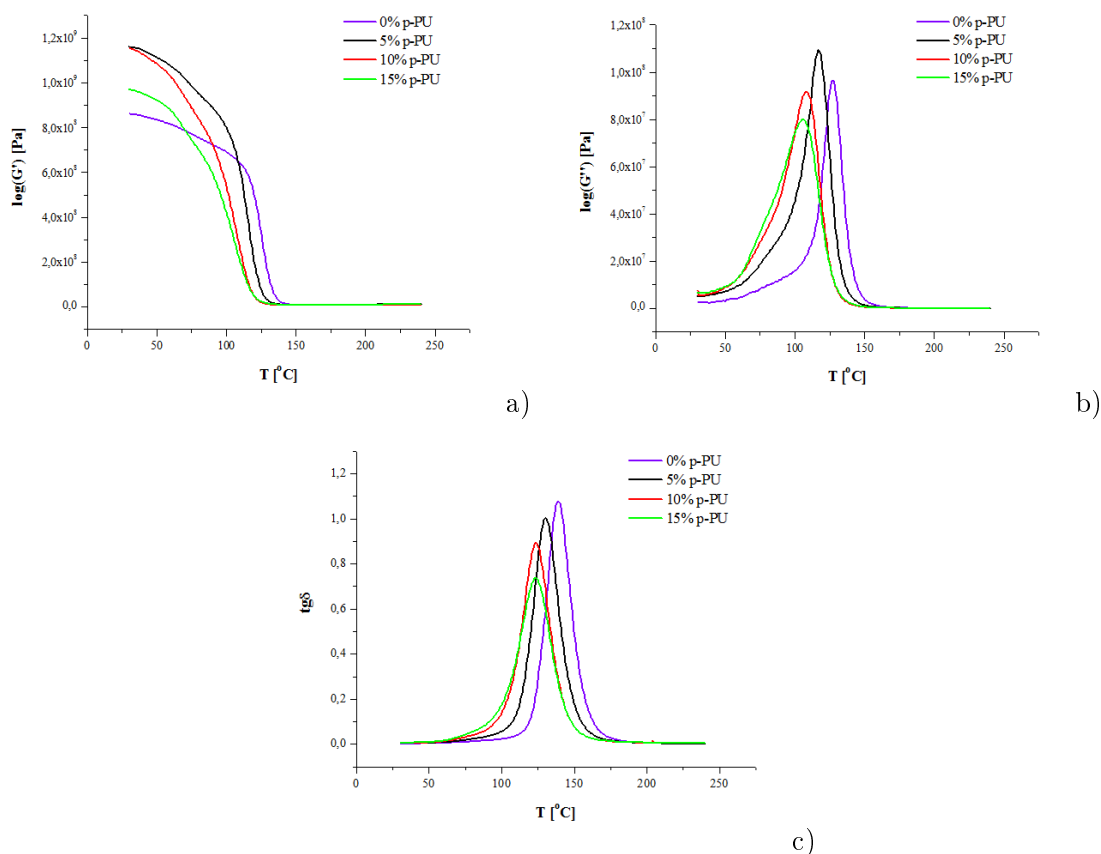
nia (T_g) wyznaczonymi z położenia maksimum na krzywych zmian tangensa kąta stratności od temperatury.



Rysunek 5.20. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego G' – a), modułu stratności G'' – b) oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) – c) dla układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różnymi ilościami p -PU

Wyniki badań DMTA dla układów otrzymanych przy stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących 3,0 lub 4,0, modyfikowanych wyłącznie prepolymerem uretanowym, przedstawione na Rys. 5.20 i 5.21 oraz w Tabl. 5.31 i 5.32, wskazują na brak separacji fazowej tych układów, o czym świadczą pojedyncze maksima na krzywych zależności $\log(G')(T)$ oraz $\text{tg } \delta(T)$. Wraz ze wzrostem ilości p -PU dla układów $E/A=3,0$ i 4,0 następuje przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku niższych temperatur $-T_{\beta}$, o czym świadczy przesunięcie pików na krzywej tangensa kąta stratności (Rys. 5.20 c) i Rys. 5.21 c)) oraz wyznaczone zależności modułu zachowawczego $\log(G')(T)$ (Rys. 5.20 a) i Rys. 5.21 a)). Dla badanych układów $E/A=3,0$ i 4,0, temperatura zeszklenia występuje odpowiednio w zakresie od $138,2^{\circ}\text{C}$ do $163,2^{\circ}\text{C}$ i od $123,2^{\circ}\text{C}$ do $139,1^{\circ}\text{C}$, przy czym niższe wartości temperatury zeszklenia zaobserwowano dla układów z większym dodatkiem prepolymeru uretanowego.

Wyznaczone na podstawie przebiegów zależności $\log(G')(T)$, $\log(G'')(T)$ oraz $\text{tg } \delta(T)$ (Rys. 5.22÷5.25) wartości dynamicznego modułu zachowawczego oraz modułu stratności w wybranych temperaturach, a także parametry określające przemiany zeszklenia badanych układów $E/A=3,0$ i 4,0 zmodyfikowanych różną ilością HEMA lub FHPA oraz różną ilością p -PU, przedstawione zostały w Tabl. 5.31÷5.34. Analiza uzyskanych wyników dla układów $E/A=3,0$ z dodatkiem 1% lub 7% HEMA oraz różną ilości p -PU, (Tabl. 5.31) wskazuje, że układy te zawierają częściowo odseparowaną fazę zmodyfikowaną w matrycy epoksydowej, o czym świadczą przebiegi krzywych, ilustrujących zależności

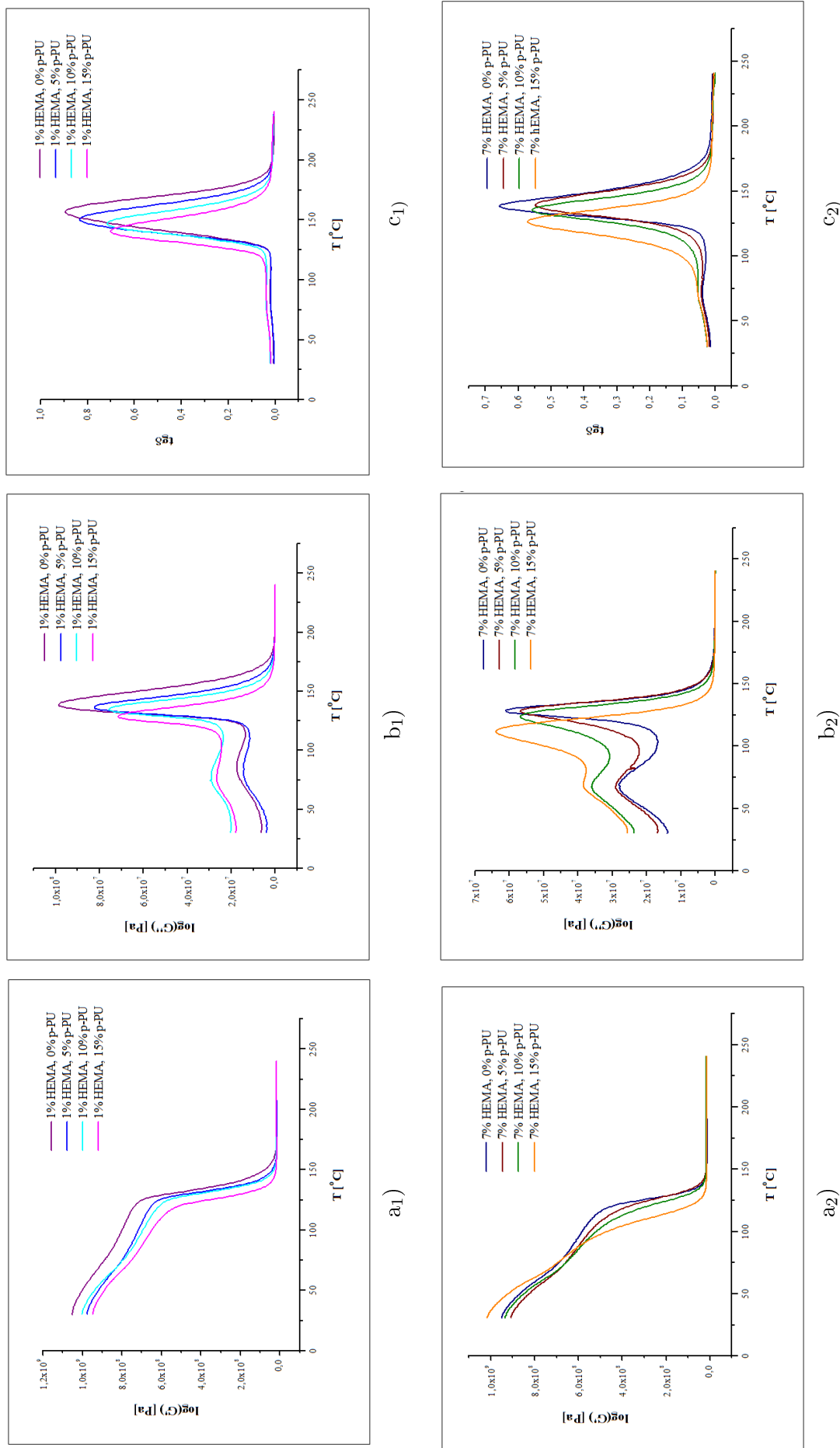


Rysunek 5.21. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego G' – a), modułu stratności G'' – b) oraz tangensa kąta stratności ($tg \delta$) – c) dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różnymi ilościami p -PU

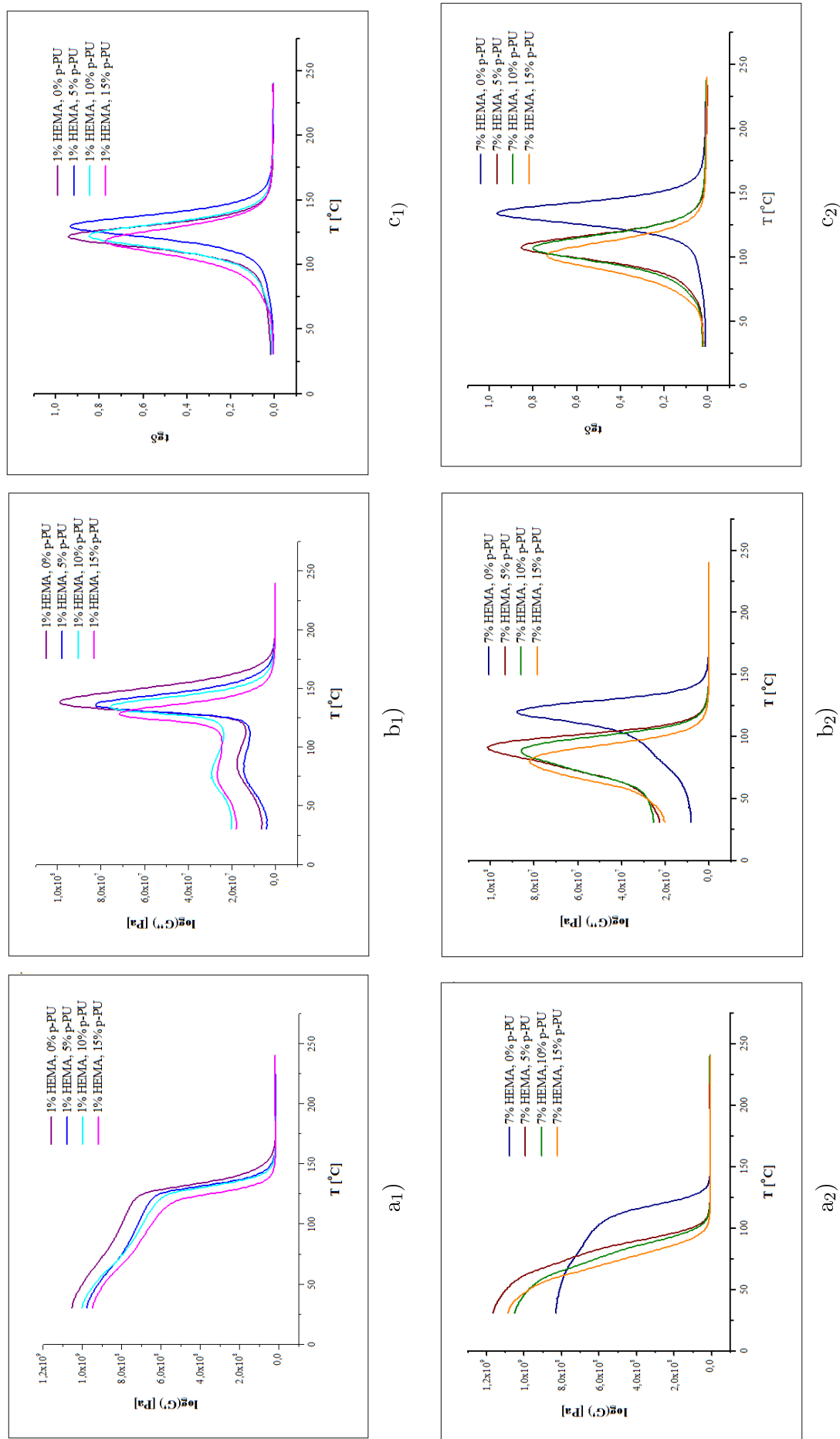
temperaturowe dynamicznego modułu stratności oraz tangensa kąta stratności (Rys. 5.22). Temperatury zeszklenia dla badanych układów, określone na podstawie maksimum krzywych zależności $tg \delta(T)$, mieszczą się w przedziałach od 78°C do 89°C i 139°C do 157°C dla układów zawierających 1% HEMA oraz w przedziałach od 70°C do 73°C i 137°C do 139°C dla układów zawierających 7% HEMA. Odczytane wartości maksimum na krzywych zależności $log(G'')(T)$, zawarte w granicach od 77°C do 84°C i od 128°C do 138°C dla układów z dodatkiem 1% HEMA oraz w granicach od 66°C do 112°C i od 123°C do 127°C dla układów z 7% HEMA, potwierdzają, że w tych obszarach zachodzą przemiany zeszklenia. Zakresy pików na krzywych $tg \delta(T)$ dla analizowanych układów zawierających 1% HEMA lub 7% HEMA są takie same. Wraz ze wzrostem ilości zastosowanego prepolimeru uretanowego w obu przypadkach następuje przesunięcie temperatury zeszklenia w kierunku niższych temperatur.

W przypadku układów $E/A=4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA i p -PU (Tabl. 5.32 i Rys. 5.23), odnotowano obecność jednego maksimum na krzywych zależności $log(G'')(T)$ oraz $tg \delta(T)$, co świadczy o homogenicznym charakterze analizowanego układu. W porównaniu z układami $E/A=3,0$, układy $E/A=4,0$ wykazują przesunięcie temperatury zeszklenia o około $20^{\circ}\text{C} \div 25^{\circ}\text{C}$ w kierunku niższych temperatur.

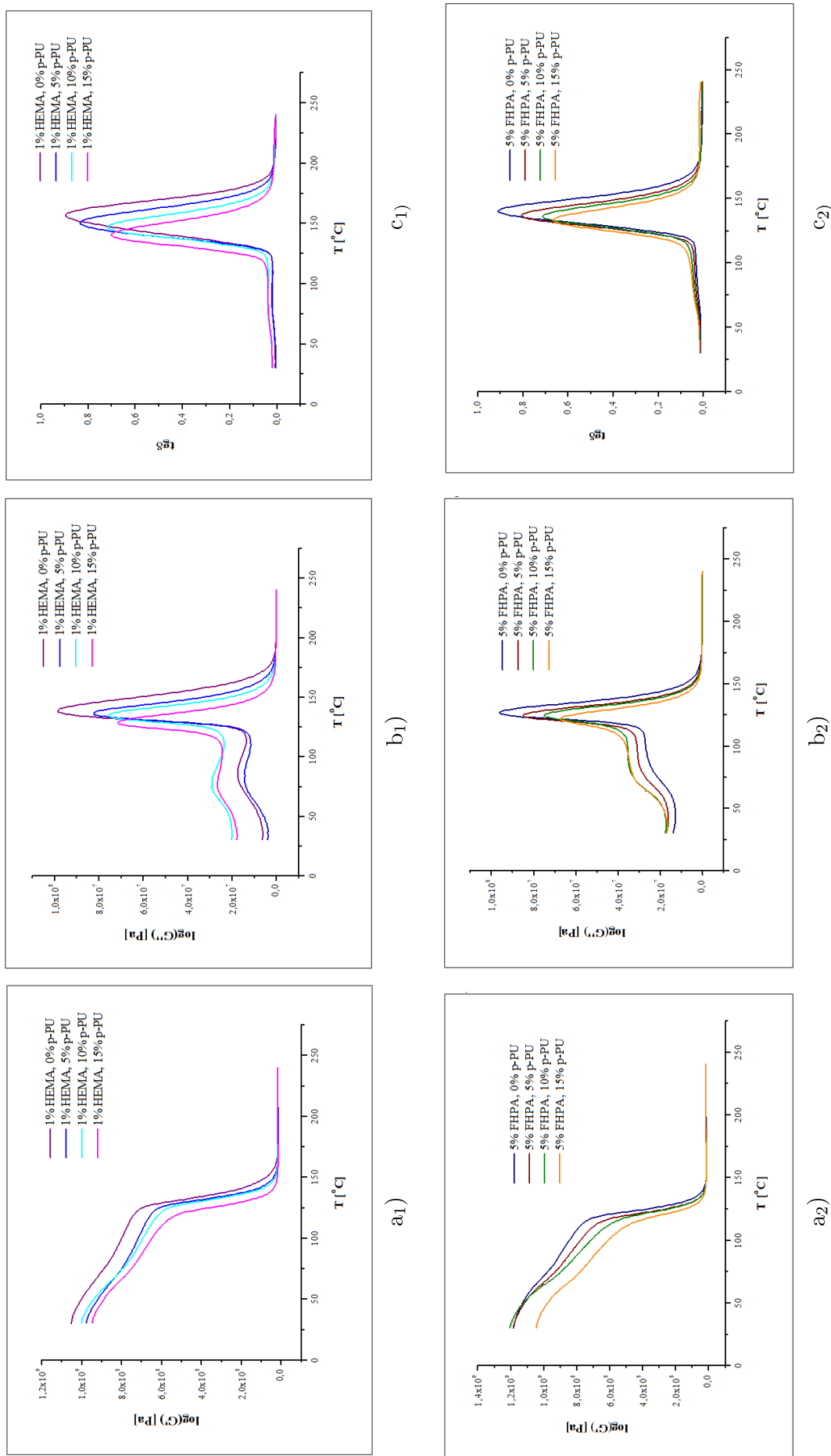
Interpretacja wyników uzyskanych metodą DMTA dla układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszącym 4,0, pozwala stwierdzić, że układy te niezależnie od zastosowanego modyfikatora akrylanowego oraz prepli-



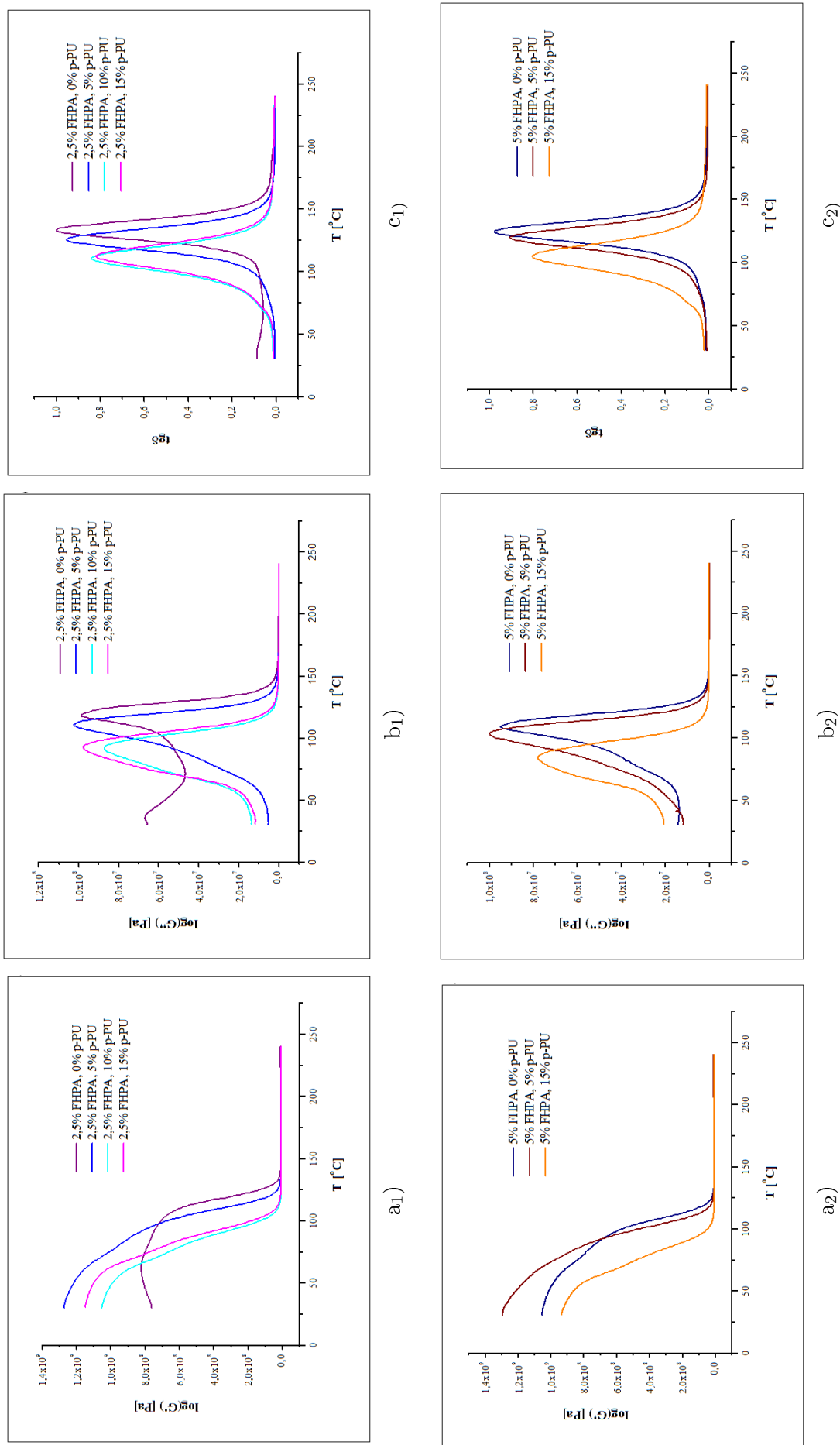
Rysunek 5.22. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') (a1,2), modułu stratności (G'') (b1,2) oraz tangensa kąta stratności ($\tan \delta$) (c1,2) dla układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różnymi ilościami HEMA i p-PU



Rysunek 5.23. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') (a_{1,2}), modułu stratności (G'') (b_{1,2}) oraz tangensa kąta stratności ($\tan \delta$) (c_{1,2}) dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różnymi ilościami HEMA i p-PU



Rysunek 5.24. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') ($a_{1,2}$), modułu stratności (G'') ($b_{1,2}$) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) ($c_{1,2}$), dla układu E/A=3:0 modyfikowanego różnymi ilościami FHFA i p-PU



Rysunek 5.25. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') ($a_{1,2}$), modułu stratności (G'') ($b_{1,2}$) oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg} \delta$) ($c_{1,2}$), dla układu E/A=4,0 modyfikowanego różnymi ilościami FHPA i p-PU

Tablica 5.31. Parametry przemian układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różną ilością HEMA i p -PU

		Stosunek $E/A=3,0$									
		moduł zachowawczy G' [MPa] w temp.			temp. w max piku na krzywej G'' (T): [°C]		wartość G'' w max. piku [MPa] w:		Tg* [°C]		zakres piku na krzywej tgδ(T) [°C]
HEMA [%]	p-PU [%]	50°C	80°C	155°C	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	
0,0	0,0	845	770	65	-	132,4	-	97	-	163,2	104÷240
	5,0	762	663	152	-	152,5	-	70	-	163,3	130÷199
	10,0	855	721	45	-	143,3	-	69	-	155,8	129÷200
	15,0	923	786	16	-	124	-	82	-	138,2	105÷200
1,0	0,0	1000	867	46	84	138,2	17	99	89,1	156,7	30÷115, 115÷240
	5,0	920	780	25	82,4	136,6	14	82	89,1	149,9	30÷115, 115÷225
	10,0	939	769	22	77,4	134,1	29	76	83,3	146,6	40÷120, 120÷205
	15,0	890	728	17	76,6	128,3	27	72	78,3	139,9	40÷115, 115÷200
7,0	0,0	866	662	13	68,3	127,4	28	61	70,0	138,3	30÷100, 100÷200
	5,0	825	635	15	67,5	127,5	29	57	73,3	139,2	30÷100, 100÷200
	10,0	848	628	16	66,6	123,3	36	57	73,3	136,7	40÷100, 100÷200
	15,0	920	657	14	111,6	-	64	-	-	125,8	80÷190

Tablica 5.32. Parametry przemian układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różną ilością HEMA i p -PU

		Stosunek $E/A=4,0$									
		moduł zachowawczy G' [MPa] w temp.			temp. w max piku na krzywej G'' (T): [°C]		wartość G'' w max. piku [MPa] w:		Tg* [°C]		zakres piku na krzywej tgδ(T) [°C]
HEMA [%]	p-PU [%]	50°C	80°C	155°C	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	
0,0	0,0	835	756	7,3	-	127,5	-	96	-	139,1	30÷220
	5,0	1114	955	7,7	-	116,6	-	109	-	130,0	30÷225
	10,0	1086	842	6,9	-	108,2	-	92	-	123,2	30÷200
	15,0	923	705	8,2	-	106,6	-	80	-	123,2	30÷225
1,0	0,0	1095	857	7,6	-	105,7	-	105	-	129,1	30÷200
	5,0	1019	843	7,2	-	115	-	92	-	121,6	30÷225
	10,0	1178	896	7,9	-	104,1	-	99,7	-	121,6	30÷200
	15,0	1029	696	7,3	-	98,2	-	83	-	117,4	30÷175
7,0	0,0	809	711	6,7	-	119,2	-	88	-	134,1	30÷200
	5,0	1095	660	7,7	-	90,8	-	101	-	107,4	30÷175
	10,0	975	517	7,3	-	87,5	-	86	-	106,6	30÷175
	15,0	970	340	6,4	-	79,9	-	82	-	100,7	30÷175

meru nie wykazują separacji fazowej (Rys. 5.23 i 5.25). Temperatury zeszklenia dla układów zawierających HEMA mieszczą się w granicach od 100°C do 129°C, natomiast dla układów zawierających FHPA w granicach od 104°C do 132°C (Tabl. 5.32 i 5.34). W przypadku modyfikacji za pomocą FHPA oraz p -PU temperatury zeszklenia, w porównaniu z temperaturami zeszklenia dla układów z HEMA i p -PU, wykazują nieznaczne przesunięcie w kierunku wyższych temperatur. Dla układów $E/A=3,0$ modyfikowanych FHPA i p -PU stwierdzono, że po osiągnięciu przez układy temperatury około 110°C przy zawartości 2,5% FHPA i około 120°C przy zawartości 5% FHPA następuje obniżenie wartości modułu zachowawczego i zakres przemiany zeszklenia jest wąski, co świadczy o szybkim przejściu do stanu lepkosprężystego badanych układów (Rys. 5.24).

W przypadku układów $E/A=4,0$, zawierających w swoim składzie FHPA i p -PU obniżenie wartości modułu zachowawczego następuje od temperatury ok. 35°C, a zakres przemiany zeszklenia jest wyraźnie szerszy, co świadczy o powolniejszej przemianie układów ze stanu szklonego w stan lepkosprężysty (Rys. 5.25).

Wyniki analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych układów $E/A=3,0$

Tablica 5.33. Parametry przemian układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różną ilością FHPA i p -PU

		Stosunek E/A=3,0									
		moduł zachowawczy G' [MPa] w temp.			temp. w max piku na krzywej G'' (T); [°C]		wartość G'' w max.piku [MPa] w:		Tg* [°C]		zakres piku na krzywej tgδ(T) [°C]
FHPA [%]	p-PU [%]	50°C	130°C	155°C	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	
0,0	0,0	845	770	65	-	132,4	-	97	-	163,2	104÷240
	5,0	762	663	152	-	152,5	-	70	-	163,3	130÷199
	10,0	855	721	45	-	143,3	-	69	-	155,8	129÷200
	15,0	923	786	16	-	124,0	-	82	-	138,2	105÷200
2,5	0,0	304	365	16,5	-	130	-	60	-	146,6	115÷175
	5,0	1006	857	15	88,0	127,5	21	89	-	141,6	100÷200
	10,0	1002	827	16	88,7	124,9	29	84	-	138,2	100÷200
	15,0	870	712	16	89,0	124,1	27	76	-	135,7	100÷195
5,0	0,0	1129	945	13	87,4	126,6	25	96	-	139,9	100÷225
	5,0	1118	897	14	88,3	124,1	30	85	-	136,6	100÷190
	10,0	1125	857	15	86,6	124,1	35	75	-	135,8	100÷200
	15,0	979	745	15	90,7	121,6	35	68	-	134,1	100÷180

zawierających FHPA i p -PU, zawarte są w Tabl. 5.33 i przedstawione na Rys. 5.24. Dwa maksima na krzywych zależności $\log(G'')(T)$ prawdopodobnie wskazują na obecność częściowej fazy pomiędzy strukturami zmodyfikowanymi przez FHPA w matrycy żywicy epoksydowej, jednakże nie można tego potwierdzić na krzywych tangensa kąta stratności, ze względu na zbyt małe zmiany wartości G'' . Fakt ten można tłumaczyć tym, że faza modyfikowana FHPA nie tworzy większych, odseparowanych struktur nadcząsteczkowych.

Tablica 5.34. Parametry przemian układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różną ilością FHPA i p -PU

		Stosunek E/A=4,0									
		moduł zachowawczy G' [MPa] w temp.			temp. w max piku na krzywej G'' (T); [°C]		wartość G'' w max. piku [MPa] w:		Tg* [°C]		zakres piku na krzywej tgδ(T) [°C]
FHPA [%]	p-PU [%]	50°C	130°C	155°C	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	
0,0	0,0	835	770	65	-	132,4	-	97	-	163,2	104÷240
	5,0	1114	663	152	-	152,5	-	70	-	163,3	130÷199
	10,0	1086	721	45	-	143,3	-	69	-	155,8	129÷200
	15,0	923	786	16	-	124,0	-	82	-	138,2	105÷200
2,5	0,0	809	785	8	-	118,3	-	99	-	132,4	115÷175
	5,0	1218	957	7,8	-	110,0	-	102	-	124,9	30÷225
	10,0	992	582	7	-	91,6	-	87	-	110,8	50÷160
	15,0	1100	685	7,4	-	92,4	-	98	-	111,6	50÷160
5,0	0,0	1013	796	7,1	-	108,3	-	95	-	124,1	50÷175
	5,0	1214	906	7,6	-	103,2	-	100	-	119,9	30÷200
	15,0	863	387	6	-	84,1	-	78	-	104,9	30÷160

W tablicach 5.35 i 5.36 przedstawiono uzyskane wartości średniego ciężaru cząsteczkowego pomiędzy węzłami sieci, \overline{M}_c , układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA i p -PU oraz FHPA i p -PU. Zgodnie z metodą opisaną w podroz-

dziale 4.2.2.1, wyznaczenie \overline{M}_c oparto na wynikach pomiarów gęstości zamieszczonych w Tabl. 5.14 (str. 75). W obliczeniach \overline{M}_c wykorzystano wartości dynamicznego modułu zachowawczego określonego w temperaturze około 200°C, w obszarze przegięcia krzywej zależności $\log(G')(T)$ przy przejściu do stanu plateau, w którym próbka układu osiąga stan lepkosprężysty. Otrzymane wyniki wskazują, że układy $E/A=3,0$ modyfikowane p -PU są gęściej usieciowane w porównaniu z układami $E/A=4,0$. Dowodzi to, że układy jedynie z dodatkiem poliuretanów wykazują większą gęstość usieciowania niż układy czyste. Dodatkowo na gęstość usieciowania ma istotny wpływ zastosowany stosunek molowy grup epoksydowych do grup aminowych. Porównując układy $E/A=3,0$ z układami $E/A=4,0$ modyfikowanymi p -PU odnotowano, zgodnie z oczekiwaniami, że wraz ze wzrostem zastosowanego stosunku molowego E/A zwiększają się rozmiary fragmentów łańcuchów pomiędzy węzłami sieci.

Tablica 5.35. Ciężar cząsteczkowy odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci \overline{M}_c dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych 1% HEMA lub 7% HEMA z różną ilością p -PU

HEMA [%]	p-PU [%]	Stosunek E/A=3,0			Stosunek E/A=4,0		
		G' [Pa]	T [K]	\overline{M}_c [g/mol]	G' [Pa]	T [K]	\overline{M}_c [g/mol]
0,0	0,0	14,0·10 ⁶	473	336	8,5·10 ⁶	473	552
	5,0	18,2·10 ⁶	473	261	9,5·10 ⁶	473	503
	10,0	17,7·10 ⁶	473	256	8,4·10 ⁶	473	566
	15,0	17,6·10 ⁶	473	266	9,3·10 ⁶	473	508
1,0	0,0	16,0·10 ⁶	473	294	8,9·10 ⁶	473	533
	5,0	15,5·10 ⁶	473	306	8,7·10 ⁶	473	555
	10,0	17,6·10 ⁶	473	269	9,5·10 ⁶	473	502
	15,0	17,3·10 ⁶	473	268	8,6·10 ⁶	473	551
7,0	0,0	13,3·10 ⁶	473	354	8,1·10 ⁶	473	584
	5,0	15,0·10 ⁶	473	320	9,2·10 ⁶	473	527
	10,0	16,6·10 ⁶	473	289	8,6·10 ⁶	473	556
	15,0	14,4·10 ⁶	453	318	7,6·10 ⁶	473	624

Tablica 5.36. Ciężar cząsteczkowy odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci \overline{M}_c dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych 2,5% FHPA lub 5% FHPA z różną ilością p -PU

FHPA [%]	p-PU [%]	E/A=3,0			E/A=4,0		
		G' [Pa]	T [K]	\overline{M}_c [g/mol]	G' [Pa]	T [K]	\overline{M}_c [g/mol]
0,0	0,0	14,0·10 ⁶	473	336	8,5·10 ⁶	473	552
	5,0	18,2·10 ⁶	473	261	9,5·10 ⁶	473	503
	10,0	17,7·10 ⁶	473	256	8,4·10 ⁶	473	566
	15,0	17,6·10 ⁶	473	266	9,3·10 ⁶	473	508
2,5	0,0	14,6·10 ⁶	473	321	9,6·10 ⁶	473	488
	5,0	18,0·10 ⁶	473	256	9,5·10 ⁶	473	494
	10,0	17,7·10 ⁶	473	262	8,3·10 ⁶	473	570
	15,0	16,6·10 ⁶	473	280	8,8·10 ⁶	473	536
5,0	0,0	16,2·10 ⁶	473	287	8,6·10 ⁶	473	551
	5,0	16,7·10 ⁶	473	282	9,2·10 ⁶	473	520
	15,0	17,0·10 ⁶	473	276	7,2·10 ⁶	473	650

Dla układów $E/A=3,0$ modyfikowanych HEMA lub FHPA, wraz ze wzrostem ilości p -PU, zwiększa się gęstość usieciowania w stosunku do układów modyfikowanych jedynie akrylanami. W przeciwieństwie do układów $E/A=3,0$, układy $E/A=4,0$ charakteryzują

się mniejszą gęstością usieciowania (Tabl. 5.35 i 5.36). W przypadku układu $E/A=4,0$ z dodatkiem 2,5% FHPA oraz z różną zawartością p -PU obserwowano wzrost ciężaru cząsteczkowego odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci w stosunku do układu $E/A=4,0$ zawierającego jedynie 2,5% FHPA, co wynika z tworzenia się podczas sieciowania dłuższych łańcuchów poliuretanowych.

Dla układów $E/A=3,0$ zawierającego HEMA lub FHPA oraz p -PU odnotowano większe wartości modułu zachowawczego (G') w stosunku do układów $E/A=4,0$, co wskazuje na zwiększenie gęstości usieciowania, co powoduje podwyższenie temperatury zeszklenia (Tabl. 5.31÷5.34).

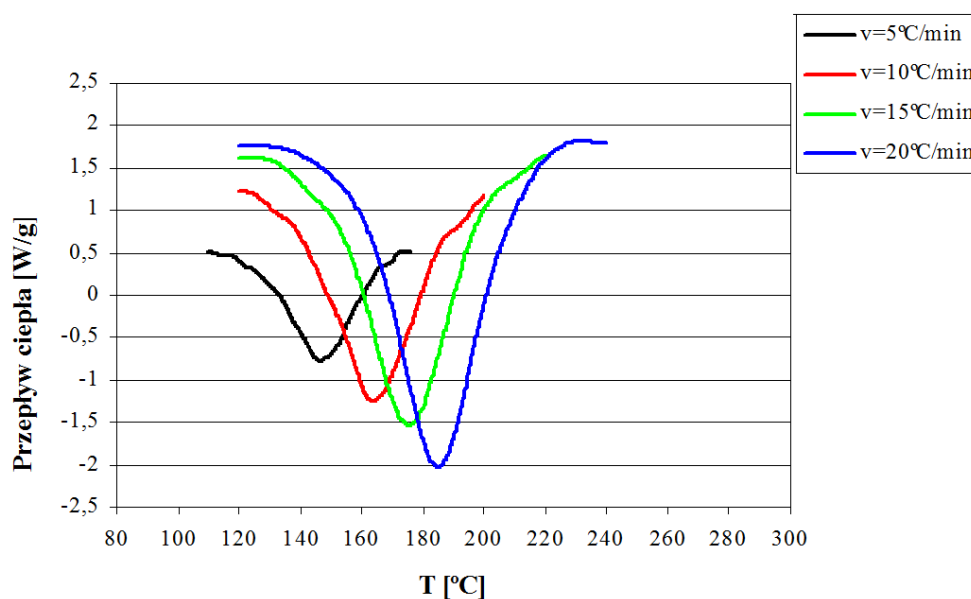
O różnych wartościach gęstości usieciowania świadczy również zmniejszający się kształt pików na krzywej tangensa kąta stratności, który obniża się ze wzrostem ilości zastosowanego p -PU w obrębie analizowanego układu $E/A=3,0$ lub 4,0. Im pik jest niższy, tym badany układ ma mniejszą zdolność rozproszenia energii mechanicznej.

5.7. Analiza przebiegu reakcji sieciowania badanych układów na podstawie różnicowej skaningowej kalorymetrii - (DSC)

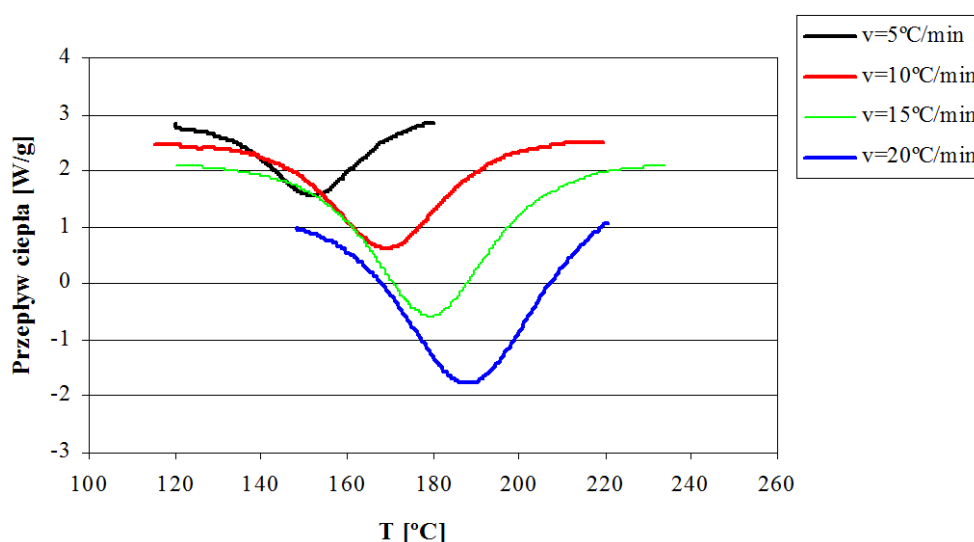
Poniższy rozdział przedstawia zmiany cieplne zachodzące podczas reakcji sieciowania układów epoksydowych oraz próby, jakie podjęto w celu określenia parametrów sieciowania, na podstawie pomiarów przeprowadzonych za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

5.7.1. Analiza termogramów różnicowej skaningowej kalorymetrii uzyskanych dla układów epoksydowych

Analiza uzyskanych za pomocą DSC termogramów rejestrujących efekty cieplne reakcji sieciowania dla układów DGEBA/DDM zmodyfikowanych HEMA lub FHPA oraz układów niezamodyfikowanych otrzymanych przy różnych stosunkach molowych E/A wykazuje typową zależność pomiędzy temperaturą T_p odpowiadającą ekstremum egzotermicznego pików a prędkością ogrzewania β (Tabl. 5.37÷5.40 i Rys. 5.26÷5.28).



Rysunek 5.26. Termogram DSC dla układu DGEBA/DDM, $E/A=1,5$



Rysunek 5.27. Termogram DSC dla układu DGEBA/DDM, $E/A=2,0$

Porównując wartości T_p układów zawierających HEMA otrzymanych przy różnych stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych, zauważono, iż dla układu $E/A=1,5$ wartości temperatur, odpowiadających ekstremum egzotermicznego piku, są mniejsze w stosunku do pozostałych badanych układów otrzymanych przy stosunkach molowych $E/A=2,0$; 3,0 i 4,0. Analiza, prowadzona ze względu na wpływ stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych wskazała, że w obrębie badanego układu wraz ze wzrostem ilości zastosowanego modyfikatora, przy tej samej prędkości ogrzewania, temperatura odpowiadająca ekstremum egzotermicznego piku ulega obniżeniu, co świadczy o wpływie ilości użytego modyfikatora (Tabl. 5.37÷5.39 i Rys. 5.28).

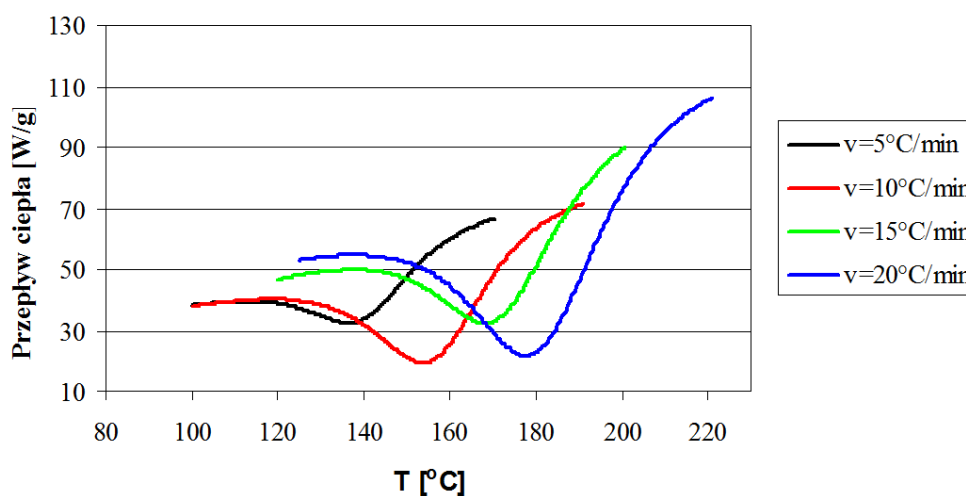
Przeprowadzając analizę wyników ze względu na ilość zastosowanego utwardzacza, stwierdzono zgodnie z oczekiwaniem, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych, przy tej samej ilości użytego modyfikatora, temperatura odpowiadająca maksimum ekstremum piku wzrasta.

Tablica 5.37. Zestawienie wartości temperatury maksimum piku dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=1,5$) w funkcji zawartości modyfikatora

Stosunek E/A=1,5									
β [°C/min]	Zawartość modyfikatora HEMA [%]								
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	7,0
	T_p [K]								
5	406,6	406,0	402,8	390,7	401,6	403,4	398,9	395,5	393,6
10	424,0	425,7	420,5	426,7	422,5	420,5	417,5	418,5	413,0
15	433,3	433,6	430,6	436,3	432,5	432,0	428,5	429,8	422,0
20	443,0	444,3	439,7	445,0	440,3	439,4	440,3	437,0	422,0

Tablica 5.38. Zestawienie wartości temperatur maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=2,0$) w funkcji zawartości modyfikatora

Stosunek E/A=2,0									
β [°C/min]	Zawartość modyfikatora HEMA [%]								
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	7,0
	T_p [K]								
5	412,3	412,5	411,4	418,7	409,3	410,7	411,7	412,8	405,7
10	428,5	430,7	428,2	428,0	431,4	429,5	428,0	427,7	425,7
15	443,3	442,6	437,8	438,8	442,0	436,7	443,2	439,8	435,3
20	450,1	447,4	455,7	447,4	448,4	445,4	452,0	449,0	445,0



Rysunek 5.28. Termogram DSC dla układu DGEBA/3% HEMA/DDM, $E/A=2,0$

Tablica 5.39. Zestawienie wartości temperatur dla maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$) w funkcji zawartości modyfikatora

β [°C/min]	Stosunek E/A=3,0						Stosunek E/A=4,0					
	Zawartość modyfikatora HEMA [%]											
	0,0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	0,0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0
T_p [K]												
5	421,6	424,2	422,6	417,7	417,0	417,6	428,4	425,4	425,9	427,6	422,9	448,5
10	435,0	430,7	431,6	435,9	433,2	436,2	449,2	444,5	443,5	445,7	440,7	439,2
15	452,1	451,8	441,4	443,3	445,8	437,3	458,3	457,3	455,8	455,6	451,6	447,3
20	457,7	-	459,0	450,7	454,4	452,7	468,1	465,1	466,1	464,1	459,7	457,4

Dla układów modyfikowanych za pomocą akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu, wartości temperatur dla maksimum pików przedstawiono w Tabl. 5.40. Zawartość procentowa modyfikatora wpływa na temperaturę odpowiadającą ekstremum egzotermicznego pików. Dla układu $E/A=3,0$ zauważono, że dodatek modyfikatora w ilości 2% i 3% nie zmienia wyraźnie pozycji występowania maksimum pików egzotermicznego reakcji sieciowania w porównaniu z układem niezmodyfikowanym. Dopiero dodatek 5% FHPA powoduje wzrost temperatury do 481 K, przy czym dalszy wzrost modyfikatora nie spowodował wzrostu temperatury w stosunku do układów zawierających 5% FHPA, przy której następuje reakcja sieciowania.

Tablica 5.40. Zestawienie wartości temperatur dla maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/FHPA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$) w funkcji zawartości modyfikatora

β [°C/min]	Stosunek $E/A=3,0$					Stosunek $E/A=4,0$				
	Zawartość modyfikatora FHPA [%]									
	0,0	2,0	3,0	5,0	7,0	0,0	2,0	3,0	5,0	7,0
T_p [K]										
5	421,6	419,6	424,0	415,0	438,1	428,4	421,7	426,0	421,7	425,3
10	435,0	437,2	444,0	464,2	457,4	449,2	429,7	448,0	446,8	447,8
15	452,0	458,1	452,0	474,0	467,8	458,3	439,8	457,0	447,8	448,8
20	457,7	459,1	460,0	481,1	474,4	468,1	443,1	464,0	461,7	454,3

Dla układu $E/A=4,0$, zauważono, że dodatek modyfikatora obniża temperaturę, przy której reakcja sieciowania zachodzi z maksymalną szybkością w stosunku do układów niezmodyfikowanych. Najmniejsze wartości temperatur, odpowiadające ekstremum egzotermicznego pików, uzyskano dla układu zawierającego 2% FHPA. W obrębie tej samej prędkości ogrzewania, dla układu $E/A=4,0$, wartość temperatury odpowiadającej maksimum pików maleje w stosunku do układu niezmodyfikowanego wraz ze wzrostem ilości zastosowanego FHPA.

Na podstawie otrzymanych wyników wywnioskowano, że o ile temperatura odpowiadająca ekstremum pików egzotermicznego, T_p , wzrasta ze wzrostem stosunku molowego E/A oraz w miarę zwiększania prędkości ogrzewania β , o tyle różnica udziału modyfikatora w poszczególnych układach nie wywiera istotnego wpływu na zmianę tego parametru. Ze wzrostem β wartość T_p zmienia się średnio o 10^0C , a największy skok temperaturowy zauważalny jest przy przejściu z $\beta=5^0\text{C}/\text{min}$ do $\beta=10^0\text{C}/\text{min}$.

Analizowano wpływ ilości zastosowanego modyfikatora w obrębie badanego układu na efekt cieplny reakcji. Analiza wartości entalpii reakcji utwardzania wskazuje na wpływ ilości zastosowanego modyfikatora akrylanowego na całkowity efekt cieplny reakcji (Tabl. 5.41÷5.44).

Tablica 5.41. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układu DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=1,5$)

β [°C/min]	Stosunek $E/A=1,5$									
	Zawartość modyfikatora HEMA [%]									
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	7,0	
$-\Delta H$ [J/g]										
5	300,2	300,9	245,8	255,2	290,7	289,3	152,4	130,5	98,1	
10	316,3	324,4	258,5	294,5	326,9	300,0	185,7	225,1	133,2	
15	334,1	340,4	263,0	294,5	334,8	302,4	217,0	225,0	183,0	
20	334,5	353,3	288,6	312,8	360,1	322,3	222,6	250,9	183,0	

Całkowity efekt cieplny reakcji utwardzania układów $E/A=1,5$ przyjmuje największe wartości przy zawartości 2% HEMA i wynosi $-360,1$ J/g, w porównaniu z układem niemodyfikowanymi, dla których całkowity efekt cieplny wynosi $-334,5$ J/g. Dla pozostałych układów waha się w granicy od -98 J/g do -353 J/g w zależności od ilości użytego modyfikatora (Tabl. 5.41). W obrębie tej samej ilości zastosowanego modyfikatora, zgodnie z oczekiwaniami, uzyskano nieznaczne różnice pomiędzy całkowitymi efektami cieplnymi reakcji sieciowania, w zależności od prędkości prowadzenia procesu sieciowania.

Tablica 5.42. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układu DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=2,0$)

Stosunek E/A=2,0									
β [°C/min]	Zawartość modyfikatora HEMA [%]								
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	7,0
	$-\Delta H$ [J/g]								
5	324,8	322,4	289,4	286,3	292,5	241,5	276,9	217,8	194,1
10	358,5	359,1	338,6	363,5	296,4	192,7	285,5	220,3	203,2
15	364,7	379,4	335,6	368,1	302,5	242,2	303,3	221,7	208,2
20	376,8	384,1	360,5	399,8	318,5	254,0	309,6	237,8	213,5

Dla układów $E/A=2,0$ stwierdzono, że największy całkowity efekt cieplny reakcji utwardzania występuje dla 1,5% HEMA i wynosi -399,8 J/g w stosunku do układu niezawierającego modyfikatora, dla którego uzyskano -376,8 J/g. Dla pozostałych układów całkowity efekt cieplny waha się w granicach od -192 J/g do -384 J/g (Tabl. 5.42). Dla układów $E/A=4,0$, w porównaniu z układem $E/A=3,0$, również uzyskano niewielkie różnice całkowitego efektu cieplnego w obrębie układu modyfikowanego tą samą ilością akrylanu.

Tablica 5.43. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układu DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$)

β [°C/min]	Stosunek E/A=3,0						Stosunek E/A=4,0					
	Zawartość modyfikatora HEMA [%]											
	0,0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	0,0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0
$-\Delta H$ [J/g]												
5	330,4	199,9	244,6	334,2	327,2	239,4	267,9	183,8	154,7	188,4	204,1	228,9
10	358,0	200,4	276,5	352,8	330,3	238,3	296,5	191,5	177,5	201,7	219,4	265,7
15	360,7	170,8	288,2	353,8	343,1	258,0	301,9	223,6	190,0	191,2	224,1	267,6
20	395,9	-	290,6	377,3	352,9	268,6	318,7	232,6	201,4	196,0	251,3	268,8

Dla układów $E/A=3,0$ najwyższą wartość całkowitego efektu cieplnego wynoszącą -377,3 J/g uzyskano przy dodatku 3% HEMA, natomiast dla układu $E/A=4,0$ uzyskano najwyższą wartość całkowitego efektu cieplnego, wynoszącego -268,8 J/g przy dodatku 7% HEMA (Tabl. 5.43).

Tablica 5.44 przedstawia zestawienie wartości $-\Delta H$ układów modyfikowanych akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanu. Całkowity efekt cieplny reakcji utwardzania dla układów $E/A=3,0$ przyjmuje największą wartości dla 3% FHPA i wynosi -299,1 J/g, w porównaniu z uzyskanymi wartościami z pomiarów dla układów niemodyfikowanych, wartość całkowitego efektu cieplnego jest niższa. Najniższe efekty cieplne uzyskano dla układów $E/A=3,0$ z 7% FHPA. Dla układów modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ lub $4,0$ uzyskano mniejsze wartości całkowitego efektu cieplnego w porównaniu do układów niemodyfikowanych.

Tablica 5.44. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układów DGEBA/FHPA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$)

β [°C/min]	Stosunek E/A=3,0					Stosunek E/A=4,0				
	Zawartość modyfikatora FHPA [%]									
	0,0	2,0	3,0	5,0	7,0	0,0	2,0	3,0	5,0	7,0
$-\Delta H$ [J/g]										
5	330,4	182,6	279,1	222,3	82,2	276,9	117,3	197,7	173,4	128,9
10	358,0	293,5	288,4	231,7	88,7	296,5	136,5	203,6	233,1	165,7
15	360,7	217,1	299,6	244,3	101,6	301,9	140,9	239,6	199,4	167,6
20	395,9	342,8	296,3	248,3	110,4	318,7	148,4	244,6	144	168,8

Analiza wartości entalpii reakcji utwardzania układów otrzymanych przy stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących: $E/A=1,5$; 2,0; 3,0 czy 4,0 modyfikowanych za pomocą HEMA lub FHPA potwierdza, zgodnie z oczekiwaniami, że całkowity efekt cieplny w obrębie badanego układu, zawierającego tę samo ilość modyfikatora, nie ulega znaczącym zmianom (Tabl. 5.41÷5.44).

5.7.2. Analiza parametrów kinetycznych reakcji sieciowania uzyskanych dla otrzymanych układów epoksydowych

5.7.2.1. Metoda Kissingera

Metoda Kissingera pozwala na określenie wartości energii aktywacji $-E_a$ i współczynnika przedwykładniczego w równaniu Arrheniusa $-\ln A$, ale nie daje możliwości określenia rzędowości reakcji. Sposób wyznaczania został opisany w punkcie 4.2.8.1, a zaprezentowany w załączniku Z-1.

W tablicach 5.45÷5.47 zaprezentowane zostały zestawienia parametrów kinetycznych wyznaczonych za pomocą metody Kissingera dla układów modyfikowanych HEMA. Uzyskane wyniki analizowano ze względu na wpływ zawartości modyfikatora dla układów otrzymanych przy różnych stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych. Stwierdzono, że w przypadku układu $E/A=1,5$ najmniejszej energii, w celu inicjacji reakcji sieciowania, wymaga układ zawierający 1,5% HEMA, natomiast dla układu $E/A=2,0$ układ z 1% modyfikatora. W przypadku układów $E/A=3,0$ i 4,0 najmniejszą energią aktywacji charakteryzowały się układy zawierające odpowiednio 1% HEMA oraz 1% HEMA lub 2% HEMA.

Tablica 5.45. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układu $E/A=1,5$ i 2,0 z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	Stosunek $E/A=1,5$		Stosunek $E/A=2,0$	
	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]
0,0	50,5	13,3	47,8	12,2
0,5	48,3	12,6	51,9	1,4
1,0	49,0	12,9	42,5	10,6
1,5	28,4	6,5	47,4	12,2
2,0	45,4	11,8	45,9	11,6
2,5	49,4	13,0	54,3	14,2
3,0	42,7	11,0	45,0	11,4
5,0	40,3	10,4	52,1	13,4
7,0	53,2	14,7	46,3	11,9

Tablica 5.46. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością HEMA

FHPA [%]	Stosunek $E/A=3,0$		Stosunek $E/A=4,0$	
	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]
0,0	50,6	12,7	51,5	12,7
1,0	48,6	12,2	49,6	12,2
2,0	54,0	13,6	49,8	12,3
3,0	58,7	15,3	55,7	14,0
5,0	50,9	13,0	53,5	13,5
7,0	54,6	14,0	55,6	14,2

Tablica 5.47. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością FHPA

FHPA [%]	Stosunek $E/A=3,0$		Stosunek $E/A=4,0$	
	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]
0,0	50,6	12,7	51,5	12,7
2,0	43,0	10,4	87,4	23,8
3,0	55,7	14,0	51,9	15,1
5,0	24,7	11,3	48,8	12,1
7,0	57,7	14,1	52,8	14,1

Analiza parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych FHPA, wykazała, że najmniejszą energią aktywacji charakteryzowały się układy z dodatkiem 5% FHPA (Tabl. 5. 47).

Przy wyznaczaniu parametrów kinetycznych dla obu modyfikatorów, zastosowanych przy różnych stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych, zostały spełnione założenia opracowane przez zespół Eleganta [125].

Według Lee, Shim, Kim [115] wartość energii aktywacji zmniejsza się w miarę sieciowania, co świadczy o autokatalitycznym charakterze reakcji utwardzania. Grupa hydroksylowa -OH powstająca w wyniku reakcji pomiędzy grupą epoksydową a aminową (Rys. 3.3) spełnia rolę katalizatora w reakcji kolejnej grupy epoksydowej a grupą aminową (Rys. 3.5). W miarę postępu reakcji wzrasta stężenie grup hydroksylowych, a co za tym idzie, gwałtownie rośnie szybkość reakcji utwardzania.

Średnia energia aktywacji układu DGEBA/MDA określona przez Lee, Shim, Kim [115] wynosiła $57,1 \pm 2,3$ kJ/mol. Wartość otrzymanej energii aktywacji jest nieco wyższa od energii aktywacji otrzymanej w oparciu o zależność: $-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)$.

Miranda oraz współpracownicy [99] określali kinetykę reakcji utwardzania stechiometrycznego układu DGEBA/DDM oraz porównywali otrzymane wyniki z wartościami parametrów kinetycznych układu DGEBA/DDM napełnianego proszkiem kwarcowym. Kompozycje podano dynamicznemu utwardzaniu przy różnych prędkościach ogrzewania wynoszących: (5, 7, 5, 10, 20, 30) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wartość energii aktywacji dla układu bez napełniacza wynosiła $61,0 \pm 7,9$ kJ/mol.

Przedstawione w pracy wartości energii aktywacji poszczególnych układów są porównywalne z danymi literaturowymi, zarówno w obrębie tego samego układu epoksydowego, jak i w przypadku układów, zawierających tę samą ilość modyfikatora zastosowanego przy różnych stosunkach grup epoksydowych do grup aminowych.

5.7.2.2. Metoda Doyle'a

Metoda Doyle'a pozwala na określenie wartości energii aktywacji - E_a i współczynnika przedwykładniczego w równaniu Arrheniusa - $\ln A$. Sposób wyznaczania został opisany w punkcie 4.2.8.1.2, a zaprezentowany w załączniku Z-2. Tabl. 5.48÷5.50 przedstawiają zestawienie wyznaczonych parametrów.

Analiza uzyskanych eksperymentalnie parametrów kinetycznych, wyznaczonych przy zastosowaniu metody Doyle'a, ukazała wyraźny wpływ ilości zastosowanego modyfikatora HEMA przy zmiennych stosunkach molowych E/A (Tabl. 5.48 i 5.49). Stwierdzono, że w miarę wzrostu zawartości ilości modyfikatora do 1,5% dla stałego stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych, energia aktywacji maleje do wartości 26,6 kJ/mol dla $E/A=1,5$ i 49,8 kJ/mol dla $E/A=2,0$. Po przekroczeniu zawartości 1,5% HEMA energia aktywacji gwałtownie wzrasta w przypadku reakcji sieciowania przy zastosowanych stosunkach $E/A=1,5$ i 2,0, przy czym ponownie maleje dla 3% zastosowanego modyfikatora. Podobne wnioski zaobserwowano dla parametru, jakim jest współczynnik przedwykładniczy w równaniu Arrheniusa.

Tablica 5.48. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Doyle'a dla układu $E/A=1,5$ i 2,0 z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	Stosunek E/A=1,5		Stosunek E/A=2,0	
	E_a [kJ/mol] średnia	$\ln A$ [min ⁻¹] średnia	E_a [kJ/mol] średnia	$\ln A$ [min ⁻¹] średnia
0,0	58,8	20,0	62,3	20,8
0,5	54,6	18,7	56,2	18,9
1,0	56,2	19,3	69,2	23,0
1,5	26,6	10,2	49,8	18,2
2,0	52,1	18,1	53,2	17,0
2,5	55,9	19,2	61,3	20,5
3,0	31,4	11,8	50,0	17,1
5,0	45,9	16,3	58,5	19,6
7,0	51,4	18,2	51,3	17,6

Tablica 5.49. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Doyle'a dla układu $E/A=3,0$ i 4,0 z różną zawartością HEMA

FHPA [%]	Stosunek E/A=3,0		Stosunek E/A=4,0	
	E_a [kJ/mol] średnia	$\ln A$ [min ⁻¹] średnia	E_a [kJ/mol] średnia	$\ln A$ [min ⁻¹] średnia
0,0	56,8	18,7	57,4	18,5
1,0	59,6	19,6	64,2	20,6
2,0	48,3	16,4	54,6	17,9
3,0	61,2	20,2	61,0	19,7
5,0	51,8	17,4	58,2	19,1
7,0	63,2	20,8	69,1	22,2

Zestawienie parametrów kinetycznych, wyznaczonych metodą Doyle'a, dla układów otrzymanych przy stosunkach molowych grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących 3,0 i 4,0 modyfikowanych zmienną ilością HEMA, przedstawia Tabl. 5.49. Porównując wartości energii aktywacji uzyskane dla układów $E/A=1,5$ i 2,0 z wartościami energii aktywacji wyznaczonymi dla układów $E/A=3,0$ i 4,0 stwierdzono, że układy $E/A=3,0$ lub 4,0 zawierające 3%, 5% lub 7% HEMA wymagają większej energii aktywacji aniżeli

układy $E/A=1,5$ czy $2,0$. Porównując wartości energii aktywacji, dla układów otrzymanych przy różnych stosunkach E/A modyfikowanych tą samą ilością HEMA, nie stwierdzono znaczących zmian w ich wartościach. Dodatek 7% HEMA do układów $E/A=3,0$ jak i $4,0$ powoduje uzyskanie najniższej wartości energii aktywacji, odpowiednio $48,3$ kJ/mol i $54,6$ kJ/mol. Przedstawione w Tabl. 5.50 wyniki, charakteryzujące sieciowanie ukła-

Tablica 5.50. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Doyle'a dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością FHPA

FHPA [%]	Stosunek $E/A=3,0$		Stosunek $E/A=4,0$	
	E_a [kJ/mol] średnia	$\ln A$ [min^{-1}] średnia	E_a [kJ/mol] średnia	$\ln A$ [min^{-1}] średnia
0,0	56,8	18,7	57,4	18,5
2,0	39,9	15,4	69,8	22,8
3,0	65,1	20,9	58,9	19,0
5,0	29,3	10,5	53,0	17,5
7,0	62,4	19,7	56,6	18,6

dów zawierających akrylan 3-fenoksy-2-hydroksypropanu, wskazują, że wartość energii aktywacji jest ściśle uzależniona od ilości użytego modyfikatora. Dla układów $E/A=3,0$, najwyższej energii aktywacji wymagają układy z dodatkiem 3% FHPA. Do zapoczątkowania reakcji sieciowania przy 2% FHPA lub 5% FHPA wystarczyło jedynie dostarczenie E_a wynoszącej odpowiednio około 40 kJ/mol i 29 kJ/mol, podczas gdy dla tych samych ilości zastosowanego modyfikatora, ale przy stosunku grup epoksydowych do grup aminowych wynoszącym $4,0$, wartość energii aktywacji jest odpowiednio o 75% lub 82% wyższa.

5.7.2.3. Metoda Ozawy

Metoda Ozawy pozwala na określenie energii aktywacji- E_a , rzędu reakcji sieciowania oznaczonych jako n i m oraz współczynnika przedwykładniczego w równaniu Arrheniusa- $\ln A$. Sposób wyznaczania został opisany w punkcie 4.2.8.1, a zaprezentowany w załączniku Z-3.

W Tabl. 5.51÷5.53 zaprezentowano zestawienie uzyskanych parametrów reakcji sieciowania układów, otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszącym $E/A=1,5$ i $2,0$ modyfikowanych zmienną ilością akrylanu 2-hydroksyetylu wyliczonych metodą Ozawy. Najmniejszą energię aktywacji wymaga układ $E/A=1,5$ z 1,5% dodatkiem HEMA, któremu do zainicjowania reakcji wystarcza jedynie $33,6$ kJ/mol. Najwyższą barierę energetyczną musiał przejść układ $E/A=2,0$ z dodatkiem 2,5% HEMA. Energia aktywacji dla tego układu wynosiła $58,4$ kJ/mol. W Tabl. 5.54÷5.56 zestawiono wartości parametrów kinetycznych, uzyskanych dla układów, otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszącym $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych zmienną ilością HEMA. Najniższą energię aktywacji do zapoczątkowania reakcji sieciowania wymagają układy $E/A=3,0$ z dodatkiem 1% HEMA oraz układy $E/A=4,0$ z 1% lub 2% HEMA. Energie aktywacji przyjmują odpowiednio wartości $53,2$ kJ/mol i 54 kJ/mol. Analiza wyników zawartych w Tabl. 5.57÷5.59, wskazuje na obniżenie wartości energii aktywacji dla układów, zawierających wbudowany do swej struktury modyfikator FHPA, w porównaniu z układami niemodyfikowanymi. Najmniej korzystny układ zaobserwowano, podczas dodatku 3% FHPA do $E/A=3,0$ oraz 2% FHPA do $E/A=4,0$. Dla obu układów uzyskano najwyższe energie aktywacji, odpowiednio $60,5$ kJ/mol i $90,0$ kJ/mol,

Tablica 5.51. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=1,5$ z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	β [°C/min]	m	n	n+m	lnA [min ⁻¹]	lnA [min ⁻¹]	E_a [kJ/mol]
0,0	5	0,641	1,108	1,749	15,957	16,0	55,0
	10	0,832	1,357	2,189	16,054		
	15	0,811	1,408	2,219	16,057		
	20	0,947	1,537	2,484	16,105		
0,5	5	0,736	1,223	1,958	15,327	15,3	52,6
	10	0,816	1,333	2,150	15,249		
	15	0,832	1,393	2,224	15,268		
	20	0,971	1,529	2,500	15,373		
1,0	5	0,758	1,183	1,941	15,574	15,5	53,2
	10	0,726	1,258	1,984	15,515		
	15	0,727	1,235	1,962	15,494		
	20	0,868	1,436	2,304	15,542		
1,5	5	-0,279	0,053	-0,225	3,945	8,6	33,6
	10	0,910	1,177	2,087	9,957		
	15	0,989	1,283	2,272	10,118		
	20	1,029	1,314	2,343	10,198		
2,0	5	0,731	1,158	1,888	14,538	14,7	49,8
	10	0,947	1,417	2,364	14,749		
	15	1,017	1,508	2,525	14,817		
	20	0,915	1,415	2,331	14,732		
2,5	5	0,618	1,123	1,741	15,623	15,8	53,6
	10	0,732	1,226	1,958	15,610		
	15	0,827	1,369	2,197	16,523		
	20	0,839	1,323	2,162	15,648		
3,0	10	0,603	0,965	1,568	13,771	13,7	47,2
	15	0,608	1,120	1,727	13,758		
	20	0,678	1,164	1,842	13,630		
5,0	10	0,655	1,038	1,693	13,006	13,1	44,9
	15	0,700	1,146	1,846	13,088		
	20	0,779	1,205	1,983	13,143		

natomiast najmniejszą energię aktywacji wymagają układy z dodatkiem 5% FHPA. Porównując wpływ typu zastosowanego akrylanu na uzyskane wartości energii aktywacji dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$, stwierdzono, że dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych zmienną ilością HEMA wartości energii aktywacji są wyższe aniżeli dla układu FHPA (Tabl. 5.56 i 5.59). Jedynie dla układów $E/A=4,0$ przy 2% zawartości FHPA uzyskano wyższą energię aktywacji, tj. 90 kJ/mol, w porównaniu z układem zawierającym 2% HEMA, dla którego energia aktywacji wynosiła ok. 54 kJ/mol.

Skład modyfikowanego układu epoksydowego wywiera istotny wpływ na uzyskane eksperymentalnie parametry kinetyczne reakcji sieciowania. Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwoliły na określenie energii aktywacji reakcji sieciowania badanych układów zmodyfikowanych. Niezależnie od zastosowanej metody określania parametrów kinetyki reakcji sieciowania układów modyfikowanych metakrylanem 2-hydroksyetylu, najniższe wartości energii aktywacji dla układu $E/A=1,5$ uzyskano w przypadku dodatku 1,5% HEMA. Dla układu $E/A=2,0$ 1% lub 3% HEMA, dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ 1% lub 2% HEMA. Podobnie kształtują się wartości $\ln A$ - osiągają najniższe wartości dla wyżej wymienionych układów.

Wyliczone E_a dla układu $E/A=3,0$ jak i $E/A=4,0$ modyfikowanych FHPA wskazują, że najniższą energię aktywacji reakcji sieciowania wymagają układy zawierające 5% zastosowanego akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu.

Tablica 5.52. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=2,0$ z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	β [°C/min]	m	n	n+m	lnA [min ⁻¹]	lnA [min ⁻¹]	E _a [kJ/mol]
0,0	5	0,784	1,285	2,069	14,896	14,9	52,3
	10	0,489	1,070	1,559	14,692		
	15	0,692	1,135	1,827	14,963		
	20	0,730	1,163	1,893	14,998		
0,5	5	0,470	0,925	1,395	15,628	16,1	56,2
	10	0,952	1,486	2,438	16,271		
	15	0,886	1,431	2,317	16,415		
	20	0,709	1,134	1,843	16,129		
1,0	5	0,714	1,137	1,851	13,350	13,5	47,2
	10	0,852	1,369	2,220	13,590		
	15	0,873	1,368	2,241	13,697		
	20	0,650	0,947	1,597	13,267		
1,5	5	0,944	1,521	2,466	15,181	15,2	51,8
	10	0,998	1,597	2,595	15,135		
	15	1,119	1,681	2,800	15,288		
	20	1,030	1,614	2,644	15,130		
2,0	5	0,727	1,160	1,887	14,703	14,9	50,4
	10	0,943	1,418	2,362	14,905		
	15	1,013	1,510	2,523	14,970		
	20	0,912	1,417	2,329	14,881		
2,5	5	0,604	1,078	1,681	16,687	16,7	58,4
	10	0,640	1,126	1,766	16,532		
	15	0,693	1,265	1,958	16,757		
	20	0,785	1,319	2,104	16,721		
3,0	5	0,790	1,199	1,990	13,512	13,6	47,2
	10	0,833	1,264	2,097	13,637		
	15	0,862	1,251	2,113	13,563		
	20	0,888	1,319	2,207	13,594		
5,0	10	0,642	1,138	1,780	15,913	15,9	56,0
	15	0,436	0,895	1,331	15,897		
	20	0,704	1,273	1,977	15,851		
7,0	5	0,632	0,999	1,632	14,640	14,5	50,7
	10	0,632	1,052	1,684	14,409		
	15	0,700	1,130	1,830	14,547		
	20	0,738	1,159	1,896	14,590		

Na podstawie wyznaczonych parametrów kinetycznych reakcji sieciowania, uzyskanych dla układów epoksydowych, otrzymanych przy różnym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych oraz modyfikowanych zmienną ilością HEMA lub FHPA, nie stwierdzono znaczących zmian w przebiegu sieciowania.

Tablica 5.53. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Ozawy dla układu $E/A=1,5$ i $2,0$ z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	Stosunek $E/A=1,5$		Stosunek $E/A=2,0$	
	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]
0,0	55,0	16,0	52,3	14,9
0,5	52,6	15,3	56,2	16,1
1,0	53,2	15,5	47,0	13,5
1,5	33,6	8,5	51,8	15,2
2,0	49,8	14,7	50,4	14,9
2,5	53,6	15,8	58,4	16,7
3,0	47,2	13,7	47,2	13,6
5,0	44,9	13,1	56,0	15,9
7,0	57,0	12,8	50,7	15,5

Tablica 5.54. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=3,0$ z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	Stosunek $E/A=3,0$						E_a [kJ/mol]
	β [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	n	m	$n+m$	$\ln A$	$\ln A$ [min^{-1}]	
0,0	5	1,6635	1,2185	2,882	16,13	15,6	55,1
	10	1,499	0,847	2,346	15,32		
	15	1,608	1,061	2,669	15,53		
	20	1,6275	0,9145	2,542	15,42		
1,0	5	1,026	0,687	1,713	14,68	14,7	53,2
	10	1,1415	0,7545	1,896	14,79		
	15	0,9095	0,5155	1,425	14,61		
2,0	5	1,2335	0,7795	2,013	16,39	16,2	58,3
	10	1,0995	0,6715	1,771	16,19		
	15	1,0835	0,3225	1,406	16,22		
	20	1,684	0,844	2,528	16,15		
3,0	5	1,1035	0,5795	1,683	17,60	17,4	62,7
	10	1,0955	0,7105	1,806	17,52		
	15	1,127	0,511	1,638	17,26		
	20	1,576	0,635	2,211	17,29		
5,0	5	1,281	0,716	1,997	15,54	15,4	55,2
	10	1,2715	0,7075	1,979	15,49		
	15	1,299	0,774	2,073	15,31		
	20	1,279	0,761	2,04	15,45		
7,0	5	1,06	0,528	1,588	16,40	16,5	58,8
	10	1,1835	0,6965	1,88	16,38		
	15	1,2015	0,6245	1,826	16,47		
	20	1,7325	0,8875	2,62	16,59		

Tablica 5.55. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=4,0$ z różną zawartością HEMA

Stosunek E/A=4,0							
HEMA [%]	β [°C/min]	n	m	n + m	lnA	lnA [min ⁻¹]	E _a [kJ/mol]
0,0	5	1,423	0,866	2,289	15,01	15,0	56,0
	10	1,243	0,669	1,912	14,92		
	15	1,1645	0,6085	1,773	15,05		
	20	1,3175	0,5785	1,896	14,92		
1,0	5	1,2455	0,8185	2,064	15,20	14,8	54,1
	10	0,997	0,587	1,584	14,75		
	15	1,061	0,616	1,677	14,58		
	20	1,2565	0,7155	1,972	14,73		
2,0	5	1,1975	0,9025	2,100	15,37	15,1	54,4
	10	1,0025	0,5885	1,591	14,68		
	15	1,6115	1,1975	2,809	15,93		
	20	1,2135	0,6325	1,846	14,64		
3,0	5	1,0285	0,6125	1,641	16,67	16,3	60,0
	10	1,0225	0,5545	1,577	16,29		
	15	0,9645	0,4625	1,427	16,10		
	20	1,4035	0,6305	2,034	16,11		
5,0	5	1,3215	0,8495	2,171	16,24	15,8	57,8
	10	1,045	0,527	1,572	15,69		
	15	1,022	0,448	1,470	15,62		
	20	1,3325	0,6855	2,018	15,64		
7,0	10	1,0795	0,4815	1,561	16,25	16,2	60,0
	15	1,0745	0,5265	1,601	16,20		
	20	1,301	0,537	1,838	16,09		

Tablica 5.56. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Ozawy dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością HEMA

HEMA [%]	Stosunek E/A=3,0		Stosunek E/A=4,0	
	E _a [kJ/mol]	lnA [min ⁻¹]	E _a [kJ/mol]	lnA [min ⁻¹]
0,0	55,1	15,6	56,0	15,0
1,0	53,2	14,7	54,1	14,8
2,0	58,3	16,2	54,4	15,1
3,0	62,7	17,4	60,0	16,3
5,0	55,2	15,4	57,8	15,8
7,0	58,8	16,5	60,0	16,2

Tablica 5.57. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla $E/A=3,0$

Stosunek $E/A=3,0$							
FHPA [%]	β [°C/min]	n	m	n+m	lnA	lnA [min ⁻¹]	E_a [kJ/mol]
0,0	5	1,663	1,218	2,882	16,13	15,6	55,1
	10	1,499	0,847	2,346	15,32		
	15	1,608	1,061	2,669	15,53		
	20	1,627	0,914	2,542	15,42		
2,0	5	1,312	0,934	2,246	16,67	16,0	53,2
	10	0,997	0,498	1,495	16,07		
	15	0,943	0,472	1,415	15,37		
	20	1,25	0,598	1,849	15,82		
3,0	5	1,037	0,398	1,435	16,79	17,2	60,5
	10	1,851	1,397	3,248	18,13		
	15	1,139	0,517	1,657	16,96		
	20	1,465	0,836	2,301	17,13		
5,0	5	0,866	0,235	1,101	15,08	14,5	30,5
	10	0,831	0,482	1,313	14,17		
	15	0,848	0,591	1,44	14,71		
	20	0,935	0,374	1,31	13,98		
7,0	5	1,086	0,624	1,71	15,32	15,3	54,5
	10	0,908	0,44	1,348	14,95		
	15	1,07	0,518	1,588	15,37		
	20	0,867	0,544	1,412	15,39		

Tablica 5.58. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla $E/A=4,0$

Stosunek $E/A=4,0$							
FHPA [%]	β [°C/min]	n	m	n+m	lnA	lnA [min ⁻¹]	E_a [kJ/mol]
0,0	5	1,423	0,866	2,289	15,01	15,0	56,0
	10	1,243	0,669	1,912	14,92		
	15	1,164	0,608	1,773	15,05		
	20	1,317	0,578	1,896	14,92		
2,0	5	1,216	0,242	1,458	16,08	16,0	90,0
	10	1,091	0,555	1,646	15,99		
	15	1,095	0,213	1,308	16,01		
	20	1,143	0,204	1,347	16,00		
3,0	5	1,417	0,97	2,387	15,22	15,1	56,3
	10	0,943	0,525	1,469	14,63		
	15	1,543	1,125	2,668	15,86		
	20	0,951	0,459	1,410	14,67		
5,0	5	1,267	0,794	2,061	16,24	15,6	53,5
	10	0,994	0,48	1,474	15,44		
	15	1,125	0,502	1,627	15,58		
	20	0,889	0,351	1,240	15,23		
7,0	5	1,359	0,512	1,511	15,54	16,8	53,3
	10	0,989	0,412	1,401	17,64		
	15	1,135	0,526	1,661	17,14		
	20	1,132	0,626	1,758	1,06		

Tablica 5.59. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Ozawy dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością FHPA

FHPA [%]	Stosunek $E/A=3,0$		Stosunek $E/A=4,0$	
	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]	E_a [kJ/mol]	$\ln A$ [min^{-1}]
0,0	55,1	15,6	56,0	15,0
2,0	53,2	16,0	90,0	16,0
3,0	60,5	17,2	56,3	15,1
5,0	30,5	14,5	53,3	15,6
7,0	54,5	15,3	53,3	16,8

Podsumowanie

Przedstawiona praca dotyczy badań przebiegu syntezy, budowy chemicznej, właściwości mechanicznych i dynamicznych sieciowanych układów epoksydowych, utworzonych na bazie eteru diglicydydowego bisfenolu A, modyfikowanych metakrylanem 2-hydroksyetylu, akrylanem 3-fenoksy-2-hydroksypropanem oraz prepolimerem uretanowym, w obecności wymienionych monomerów akrylanowych. W ramach przeprowadzonych prac określono kinetykę reakcji sieciowania.

Podsumowując wyniki przeprowadzonych analiz, można stwierdzić, że wprowadzenie zarówno metakrylanu 2-hydroksyetylu oraz akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu do układu żywica epoksydowa/utwardzacz wywiera wpływ na uzyskane właściwości mechaniczne i dynamiczne.

Na podstawie wykonanych badań i analiz widm spektroskopowych w podczerwieni FT-IR, potwierdzono założoną strukturę chemiczną usieciowanych diaminodifenylometanem zmodyfikowanych epoksydów.

Analiza uzyskanych rezultatów pozwoliła stwierdzić wpływ ilości zastosowanych modyfikatorów na właściwości mechaniczne zsyntetyzowanych układów, otrzymanych przy różnych stosunkach grup epoksydowych do grup aminowych.

Badania wykazały, iż dla układów otrzymanych przy stosunkach grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=1,5$ i $2,0$ wraz ze wzrostem ilości dodawanego HEMA, wytrzymałość na rozerwanie spada, co świadczy o tym, że struktura wewnętrzna utwardzonej żywicy epoksydowej jest mniej spójna. Dla badanych układów okazało się, że w przypadku stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=2,0$ zawierających 1,5% i 2% metakrylanu 2-hydroksyetylu uzyskano najlepsze właściwości mechaniczne w stosunku do pozostałych przebadanych układów. Układy epoksydowe o stosunku molowym $E/A=1,5$ modyfikowane HEMA, charakteryzują się obniżonymi właściwościami mechanicznymi przy styczonym rozciąganiu jak i zginaniu oraz udarnością.

Dodatek akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu nie powoduje istotnego wpływu na twardość oraz udarność, powodując obniżenie wartości gęstości układu. Jedynie zastosowanie FHPA w ilości 2,5% w układzie $E/A=2,0$ spowodował kilkukrotny wzrost wartości udarności w stosunku do układów niemodyfikowanych, przy czym twardość i gęstość nie uległa wyraźnym zmianom. Rozpatrywany układ charakteryzuje się wysokimi wartościami wytrzymałościowymi przy rozciąganiu oraz najwyższymi wartościami wytrzymałościowymi przy zginaniu, w obrębie przebadanych układów zawierających FHPA. Zastosowanie FHPA jako modyfikatora układów $E/A=1,5$ i $2,0$ dało bardzo dobre rezultaty w odniesieniu do naprężeń zginających przy jednoczesnym wysokim odkształceniu. Po-

przez zastosowanie 2% FHPA uzyskano najwyższe wartości naprężeń na rozciąganie jaki i towarzyszącemu jej wydłużeniu.

W oparciu o wyniki badań statycznych właściwości mechanicznych wykonanych dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą akrylanów: HEMA lub FHPA, oraz akrylanów w połączeniu z prepolimerem uretanowym wykazano, że zastosowanie HEMA lub FHPA oraz obu modyfikatorów, tj. HEMA i p -PU lub FHPA i p -PU, dla układu $E/A=4,0$ nie wpływa na twardość badanych układów. Dla obu zastosowanych stosunków molowych grup epoksydowych do grup aminowych nie stwierdzono znaczących zmian wartości twardości wraz ze wzrostem ilości zastosowanych akrylanów. Analiza wyników gęstości również nie wskazała wpływu zastosowanych modyfikatorów na badaną właściwość. W przypadku badania udarności układów $E/A=3,0$ wykazano najwyższą wartość dla 1% lub 7% HEMA oraz 2,5% FHPA.

Zastosowanie jednocześnie akrylanu i prepolimeru uretanowego w układach $E/A=3,0$ i $4,0$ wpływa na wartości udarności w zależności od ilości zastosowanego prepolimeru uretanowego.

Prowadzone badania nad wytrzymałością na rozciąganie, dla układów $E/A=3,0$ modyfikowanych akrylanem lub akrylanem w połączeniu z prepolimerem uretanowym wykazały, że w przypadku zastosowania jedynie 3% HEMA wytrzymałość na rozciąganie wzrasta. Dodatek do HEMA p -PU przy tym samym E/A powoduje obniżenie badanej właściwości. Zastosowanie układu otrzymanego przy stosunku grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=4,0$ zmodyfikowanych za pomocą powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do układu niemodyfikowanego. Jednoczesne wprowadzenie do układu $E/A=4,0$ HEMA i p -PU powoduje wyraźne zmiany wartości na wytrzymałość przy zastosowaniu 7% HEMA w stosunku do układów modyfikowanych tylko p -PU. Zastosowanie HEMA i p -PU dla obu układów charakteryzuje się spadkiem wartości naprężeń zrywających.

W przypadku zastosowania FHPA, zamiast HEMA, dla $E/A=3,0$ i $4,0$ stwierdzono, że dodatek 2,5% modyfikatora powoduje wzrost naprężeń rozciągających. Zastosowanie zarówno FHPA i prepolimeru uretanowego, w większości przypadków, powoduje wzrost badanej właściwości. Najkorzystniejsze zmiany zaobserwowano dla układów zawierających 2,5% FHPA.

Jednoczesna modyfikacja epoksydów za pomocą akrylanów i prepolimeru uretanowego nie wpływa korzystnie na wytrzymałość na zginanie w porównaniu z układami niemodyfikowanymi. Wydłużenie zrywające przy statycznym rozciąganiu dla układów $E/A=3,0$ zarówno ze wzrostem modyfikatora akrylowego jak i modyfikatora uretanowego obniża się. Może to być spowodowane tym, że reakcja pomiędzy grupami -NCO i grupami -OH z akrylanu zaszła szybciej, niż żywicę z utwardzaczem aminowym.

Na podstawie wyników DMTA usieciowanych zmodyfikowanych układów epoksydowych stwierdzono, że wprowadzenie jedynie prepolimeru uretanowego powoduje w badanych układach przesunięcie wartości temperatury zeszklenia w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem zawartości p -PU. Wprowadzenie do układu $E/A=3,0$ oraz p -PU akrylanu HEMA lub FHPA powoduje powstanie częściowej odseparowanej fazy zmodyfikowanej w matrycy epoksydowej, co przejawia się obecnością dwóch maksimum na krzywych zależności modułu stratności oraz w przypadku układu DGEBA/HEMA- p -PU/DDM dwóch pików na krzywych tangensa kąta stratności w funkcji czasu.

Obliczenia gęstości usieciowania wykazały, że układy modyfikowane prepolimerem uretanowym charakteryzują się mniejszą wartością średniego ciężaru cząsteczkowego pomiędzy węzłami sieci aniżeli układy niemodyfikowane. Dodatek HEMA do układu $E/A=3,0$, spowodował obniżenie gęstości usieciowania zmodyfikowanych układów. Analiza wyliczonych wartości średniego ciężaru cząsteczkowego odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci wykazała, zgodnie z oczekiwaniami, że gęstość usieciowania obniża się wraz ze wzrostem zawartości HEMA.

W porównaniu z układami $E/A=3,0$ układy $E/A=4,0$ posiadają większy ciężar cząsteczkowy odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci. W przypadku zastosowania FHPA jako modyfikatora stwierdzono tę samą prawidłowość. Wskazuje to, że wpływ na strukturę sieci przestrzennej wywiera nie tylko zastosowany stosunek grup epoksydowych do aminowych, ale również wprowadzenie prepolimeru uretanowego jako pojedynczego modyfikatora lub w obecności akrylanu.

Badania kinetyki reakcji sieciowania pozwoliły określić parametry kinetyczne rozpatrywanej reakcji. O tym czy jest to wpływ pozytywny charakteryzujący się obniżeniem energii aktywacji sieciowania, czy negatywny decyduje ilość wprowadzonego modyfikatora, a także stosunek grupa epoksydowych do grup aminowych. W badanych układach najkorzystniejsze wyniki osiągnięto dla próbek o stosunku DGEBA do DDM wynoszącym 3,0 i zawartości 5% modyfikatora FHPA. W przypadku metakrylanu 2-hydroksyetylu najniższe wartości energii aktywacji uzyskano dla kompozycji wzbogaconej 1,5% wagowy HEMA w stosunku do ilości użytego eteru diglicydyłowego bisfenolu A. Uzyskane wartości energii aktywacji w obu przypadkach pozwoliły stwierdzić, że wartości bariery rozdzielającej stan energetyczny substratów i produktów jest najniższy, w związku z czym reakcja sieciowania zachodzi łatwiej niż dla pozostałych kompozycji, również tych niemodyfikowanych.

Załączniki

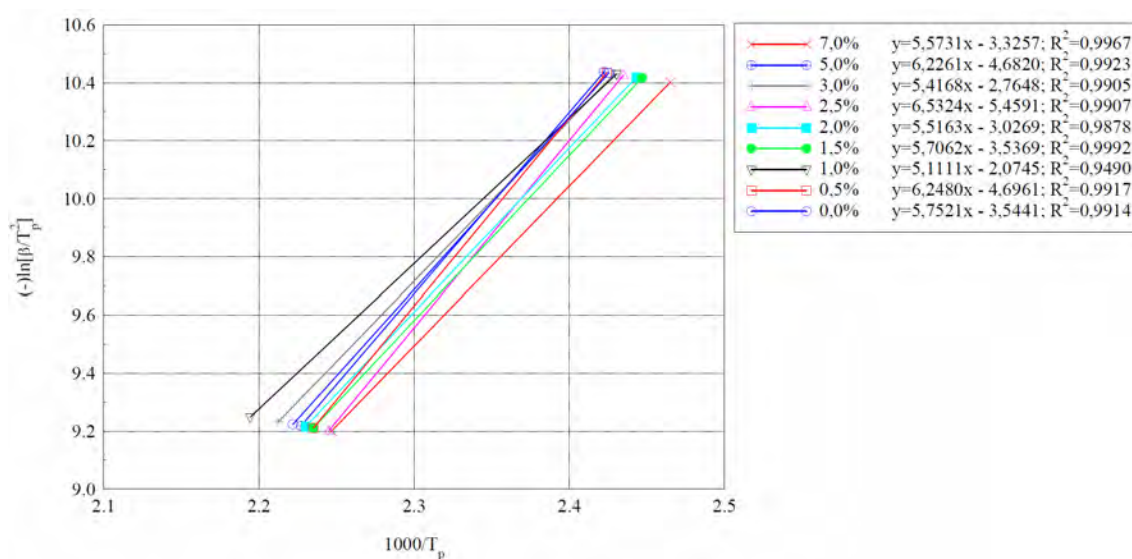
Określenie parametrów kinetycznych reakcji sieciowania.

Z-1 Metoda Kissingera

Zgodnie z równaniem 4.6 [134] z metody Kissingera wartości energii aktywacji (E_a) poszczególnych układów określono z zależności:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right).$$

Wykreślono krzywe dla poszczególnych stosunków E/A pozwalające określić parametry kinetyczne reakcji utwardzania (Rys. Z-1.1).



Z-1.1. Obliczenie E_a [$\frac{kJ}{mol}$] i $\ln A$ [$\frac{1}{min}$], $\frac{E}{A} = 2,0$ z różną zawartością HEMA

Wartość E_a określona została z współczynnika kierunkowego otrzymanej prostej na podstawie równania 4.6 [123] natomiast wartość $\ln A$ określono w oparciu o wyraz wolny (b) otrzymanej prostej z zależności:

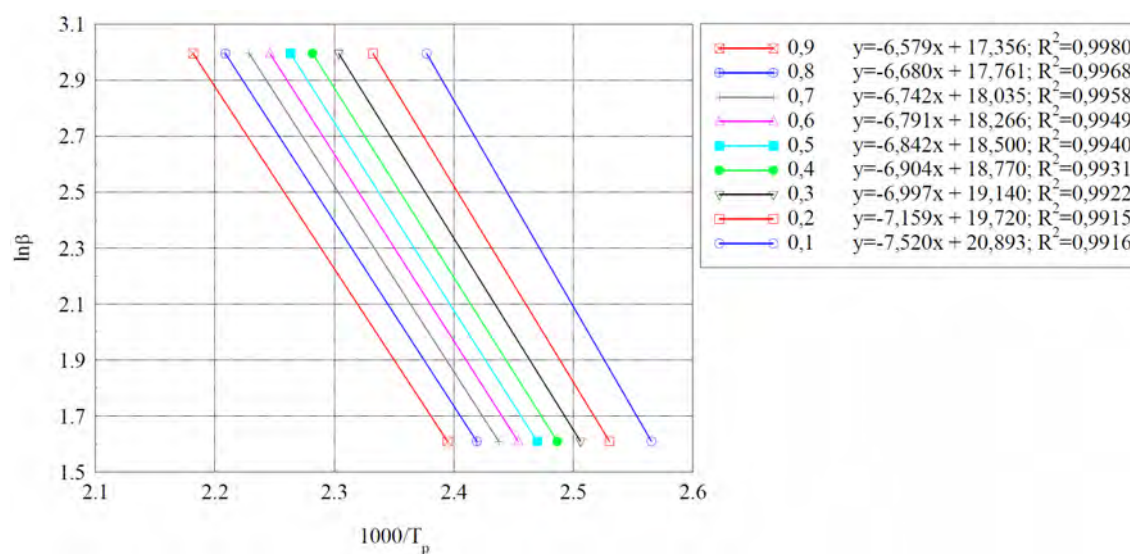
$$A = \frac{e^{-b} \times E_a}{R}.$$

Do obliczeń przyjęto założenie, że stopień przemiany odpowiadający temperaturze ekstremum piku (T_p) jest stały, lub przynajmniej zbliżony, niezależnie od zastosowanej prędkości ogrzewania [125].

Z-2 Metoda Doyle'a

Zgodnie z równaniem 4.9 [135] określenie parametrów kinetycznych sprowadza się do wyznaczenia zależności logarytmu prędkości ogrzewania (β) w funkcji temperatury T , która odpowiada danemu stopniowi przemiany α . Poniżej zamieszczono przykładowy wykres (Rys. Z-2.1.) prezentujący sposób określania parametrów kinetycznych reakcji utwardzania dla $E/A=1,5$ z 0,5% HEMA w zależności od stopnia przemiany.

Na podstawie otrzymanych prostych wyznaczono wartość współczynnika kierunkowego (a) dla każdego stopnia przemiany, następnie ze wzoru $a = -\frac{E_a}{R} \times 1,0516$ wyznaczono energie aktywacji. Wartość $\ln A$ odpowiada wyrazowi wolnemu otrzymanych prostych.

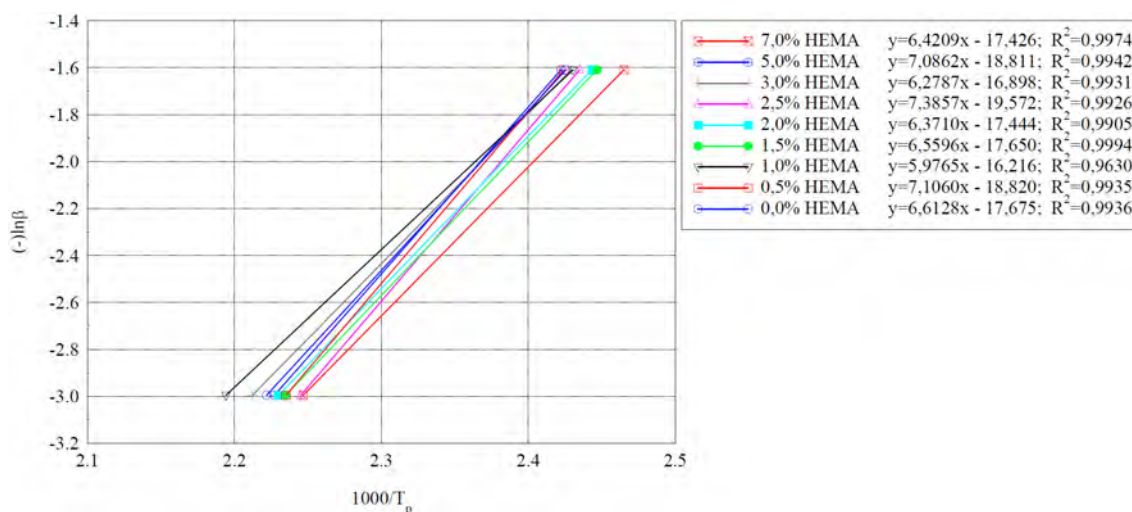


Z-2.1. Wyznaczenie wartości E_a [$\frac{kJ}{mol}$] i $\ln A$ [$\frac{1}{min}$], dla układu DGEBA/DDM, $\frac{E}{A} = 1,5$ z 0,5% zawartością HEMA dla wszystkich stopni przemiany

Z-3 Metoda Ozawy

Metoda Ozawa pozwala na określenie energii aktywacji oraz wartości parametrów: n , m , $\ln A$ [136]. W celu określenia energii aktywacji E_a , która jest wartością stałą dla danego układu (stosunku E/A) należy sporządzić wykres zależności (Rys. Z-3.1.):

$$-\ln\beta = f\left(\frac{1}{T_p}\right).$$



Z-3.1. Wyznaczenie wartości E_a [$\frac{kJ}{mol}$], dla układu $\frac{E}{A} = 2,0$ z różną zawartością HEMA

Określenie wartości E_a sprowadza się do przekształcenia równania 4.12 [135] i określenia wartości energii aktywacji E_a na podstawie współczynnika kierunkowego $-a$, otrzymanej z prostej (gdzie, $a = \frac{1,052 \times E_a}{R}$).

W celu określenia wartości parametrów: n , m , $\ln A$ sporządzić należy wykresy zależności:

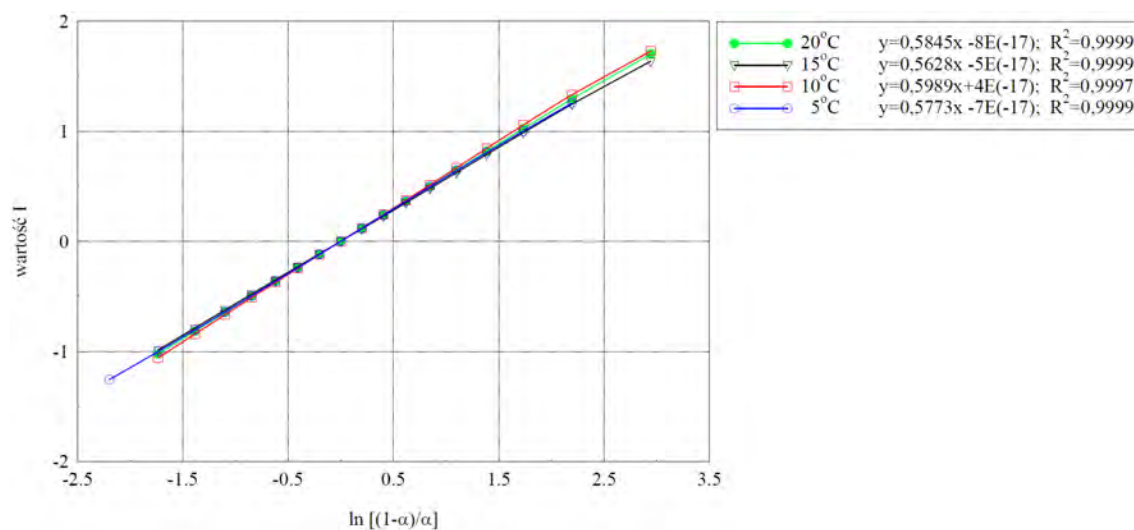
— Wartość I = $f\left(\ln\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$ – Rys. Z-3.2.,

— Wartość II = $f\{\ln[\alpha \times (1 - \alpha)]\}$ – Rys. Z-3.3.

otrzymane na podstawie równań odpowiednio 4.16 i 4.17 [135].

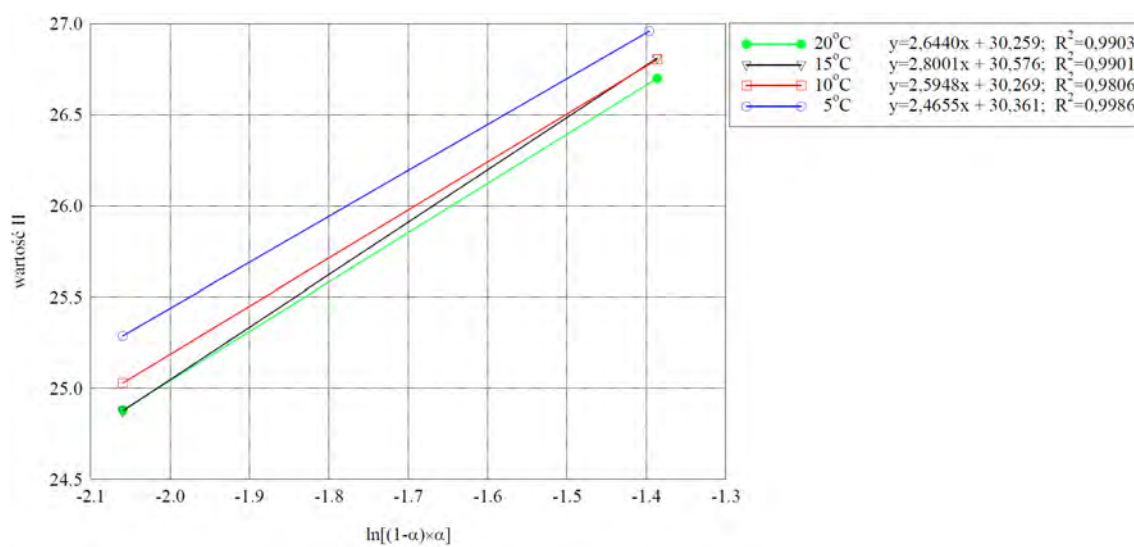
Wartość $(n + m)$ jest liczbowo równa wartości współczynnika kierunkowego prostej przedstawionej na wykresach Wartości II (Rys. Z-3.3). Wyraz wolny tej prostej jest równy $2 \ln A$.

E/A=2,0; 1,5 % HEMA



Z-3.2. Wyznaczenie wartości $n - m$ (Wartość I), dla układu $\frac{E}{A} = 2,0$, z 1,5% HEMA w zależności od prędkości ogrzewania

E/A=2,0; 1,5% HEMA



Z-3.3. Wyznaczenie wartości $n + m$ oraz $2 \ln A$ (Wartość II), dla układu DGEBA/DDM, $\frac{E}{A} = 2,0$ z 1,5% zawartością HEMA, w zależności od prędkości ogrzewania

Bibliografia

- [1] Czub P., Bończa–Tomaszewski Z., Pęczek P., Pielichowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. Wydawnictwa Naukowo–Techniczne, 2002.
- [2] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: *Chemia związków wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwa Naukowo–Techniczne, Warszawa 1972.
- [3] Morrisom R. T., Boyd R. N.: *Chemia organiczna*. Tom 1. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1996.
- [4] Ellis B.: *Chemistry and Technology of Epoxy Resin*, Chapman and Hall, Londyn, 1994.
- [5] Hansmann H.: *Compendium „Composiete“*. ASM Handbook/extraction. Epoxy Resins, Hochschule Wismar, 2003.
- [6] Dinakaran K., Alagar M., Suresh Kumar R.: *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 2225.
- [7] Król P., Król B., Telitsyna N., Babiarz S., Dziwota M.: *Przemysł chemiczny*, 2006, **85 (6)**, 410.
- [8] Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R. J. J.: *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2002, Taylor & Francis e-Library, 2005.
- [9] Czub P., Pielichowski J., Mazela W.: *Przemysł Chemiczny*, 2003, **82 (8-9)**, 899.
- [10] Bednarz M., Pieluchowski J., Nizioł J.: *Przemysł Chemiczny*, 2007, **86 (12)**, 1225.
- [11] Chattopadhyay D. S., Panda S. S., Raju K. V. S. N.: *Progress in Organic Coatings*, 2005, **54**, 10.
- [12] Chikhi N., Fellahi S., Bakar M.: *European Polymer Journal*, 2002, **38**, 251.
- [13] Jansen B. J. P., Tamminga K. Y., Meijer H. E. H., Lemstra P. J.: *Polymer*, 1990, **40**, 5601.
- [14] Sankaran S., Chanda M.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, **39**, 1459.
- [15] Sankaran S., Chanda M.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, **39**, 1635.
- [16] Lee H., Neville H.: *Handbook of epoxy resins*, New York, 1967.
- [17] Mondragon I., Quintard I., Bucknall C. B.: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1995, **23**, 331.
- [18] Su C. S., Woo E. M.: *Polymer*, 1995, **34**, 2883.
- [19] Czarnecki L.: *Betony Żywiczne*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1982.
- [20] Wood R. N.: *SPE-Trans*, 1962, **2**, 193.
- [21] Opera S., Vlad S., Stanciu A., Macoveanu M.: *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 373.
- [22] Roffey C.: *Photopolymerisation of surface coating*, New York, Wiley, 1982.
- [23] Hua F. J., Hu C. P.: *European Polymer Journal*, 1999, **35**, 103.
- [24] Hua F. J., Hu C. P.: *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 27.
- [25] Hua F. J., Hu C. P.: *Journal of Polymer Science*, 1999, **37**, 3568.
- [26] Wang G. H., Wang Y. L., Hu C. P.: *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 735.
- [27] Zieliński J. M., Vratsanos M. S., Laurer J. H., Spontak R. J.: *Polymer*, 1996, **37**, 75.

-
- [28] Spontak R. J., Roberge R. L., Vratsanos M. S., Starner W. E.: *Polymer*, 2000, **41**, 6349.
- [29] Lee Y., Ku W., Tsou J., Wei K., Sung P.: *Journal of Polymer Science*, 1991, **29**, 1083.
- [30] Zhang Y., Hourston D. J.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **60**, 271.
- [31] Vabrik R., Czjlik I., Tury G., Rusznak I., Ille A., Vig A.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **68**, 111.
- [32] Harani H., Fellahi S., Bakar M.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **70**, 2603.
- [33] Cocker R. P., Chadwick D.L., Dare D.J., Challis R.E.: *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 1998, **18**, 319.
- [34] Łączyński B.: *Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa, 1982.
- [35] Mimura K., Ito H.: *Polymer*, 2002, **43**, 7559.
- [36] www.sarzyna.pl – materiały reklamowe
- [37] Król P., Król B., Dziwiński E.: *Polimery*, 2003, **48**, 549.
- [38] Harismendy I., Miner R., Valea A., Llano-Ponte R., Mujika F., Mondragon I.: *Polymer*, 1997, **38 (22)**, 5573.
- [39] Brojer Z.: *Polimery*, 1980, **25**, 205.
- [40] Chun-Shan W. Jeng-Yueh S.: *European Polymer Journal*, 2002, **36**, 443.
- [41] Chin-Lung Chiang Ch., Chen-Ch. M.: *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 825.
- [42] Bruins P. S., Ed.: *Epoxy Resin Technology*, Interscience, New York, 1968.
- [43] Kurzeja L.: *Karbo*, 2004, **4**, 120.
- [44] Yee A. F., Pearson R. A.: *Polymer Materials Engineering Science*, 1990, **63**, 311.
- [45] Cherian A. B., Varghese L. A., Thachil E. T.: *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1460.
- [46] Cao Y., Yu D., Chen L., Sun J.: *Polymer Testing*, 2001, **20**, 685.
- [47] Wiesner I.: *Polimery*, 1980, **25**, 224.
- [48] Chen T. K., Jan Y. H.: *Polymer Engineering Science*, 1991, **31**, 577.
- [49] Ananda kumar S., Alagar M., Mohan V.: *European Coat Journal*, 1999, **5**, 45.
- [50] Ananda kumar S., Alagar M.: *European Coat Journal*, 2001, **4**, 52.
- [51] Ananda kumar S., Denchev Z., Alagar M.: *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 2419.
- [52] Pokorska-Młodzińska O., Pokorska Z., Spadło M.: *Polimery*, 2007, **52 (2)**, 127.
- [53] Frisch H. L., Frisch K. C., Klempner D.: *Polymer Engineering Science*, 1974, **14 (9)**, 646.
- [54] Król P., Wojturska J.: *Elastomery*, 2000, **6**, 3.
- [55] Chern Y. C., Hsieh K. H., Ma C. C., Gong Y. C.: *Journal of Materials Science*, 1994, **29**, 5435.
- [56] Hsieh K. H., Chiang Y. C., Chern Y. C., Chiu W. Y., Ma C. C. M.: *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1991, **89**, 193.
- [57] Hsieh K. H., Lee S., Liao D. C., Wu D. W., Ma C. C. M.: *Advances in Chemistry Series*, 1994, **427**, 239.
- [58] Chern Y. C., Hsieh K. H.: *Journal of Materials Science*, 1997, **32**, 3503.
- [59] Raymond M. P., Bui V. T.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **70**, 1649.
- [60] Fox T. G.: *Bulletin of the American Physical Society*, 1956, **1**, 123.
- [61] Li Y., Mao S.: *Journal of Polymer Science*, 1996, **34**, 2371.
- [62] Li Y., Mao S.: *Journal of Polymer Science*, 1996, **61**, 2059.
- [63] Wu P.: *The Mechanism and Technology of Polymer Blending Modification*, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

-
- [64] Wang H., Chen J.: *Journal of Polymer Science*, 1995, **57**, 671.
- [65] Karger-Kocsis J., Gremmels J.: *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78**, 1139.
- [66] Kohn L. S., Smearing R. W.: *Patent U.S.*, 4,335,228, 1982.
- [67] Lee F. W., Baron K. S.: *Patent U.S.*, 4,533,715, 1985.
- [68] Lin S. C., Kuo P. L.: *Patent U.S.*, 4,797,455, 1989.
- [69] Ma C., Li M., Wu Y., Su Y.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **62**, 523.
- [70] Smith I. T.: *Polymer*, 1961, **2**, 95.
- [71] Mimura K., Ito H., Fujioka H.: *Polymer*, 2000, **41**, 4451.
- [72] Chen M. C., Hourston D.J., Sun W. B.: *European Polymer Journal*, 1992, **28 (12)**, 1471
- [73] Bonnet A., Pascault J. P., Sautereau H.: *Macromolecules*, 1999, **32**, 8524.
- [74] Wang M. H., Yu Y. F., Wu X. G., Li S. J.: *Polymer*, 2004, **45**, 1253.
- [75] Cebulski S., Uhacz K.: *Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej – Konferencja, Poraj 1997*, 153.
- [76] Shih W., Ma C., Yang J., Chen H.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **73**, 2739.
- [77] Chruściel J., Leśniak E., Fejdyś M.: *Polimery*, 2008, **53 (11-12)**, 817.
- [78] Celikbilek C., Akovali G., Kayanak C.: *Polymer Bulletin*, 2004, **51**, 429.
- [79] Frigione M. E., Mascia L., Aciernoet D.: *European Polymer Journal*, 1995, **31 (11)**, 1021.
- [80] Ramos V. D., Costa H. M., Soares V. L. P. Nascimento R. S. V.: *Polymer Testing*, 2005, **24**, 387.
- [81] Gawdzik B.: *Przemysł Chemiczny*, 2003, **85**, 356.
- [82] Schauer E., Berglund L., Pena G., Marieta C., Mondragon I.: *Polymer*, 2002, **43**, 1241.
- [83] Larranaga M., Martin M. D., Gabilondo N., Kortaberria G., Corcuera M. A., Riccardi C. C., Mondragon I.: *Polymer International*, 2004, **53 (10)**, 1495.
- [84] Marieta C., Remiro P. M., Garmendia G., Harismendy I., Mondragon I.: *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 1965.
- [85] Kortaberria G., Arruti P., Gabilondo N., Mondragon I.: *European Polymer Journal*, 2004, **40**, 129.
- [86] Park J. H., Jana S. C.: *Polymer*, 2003, **44**, 2091.
- [87] Remiro P. M., Marieta C., Riccardi C. C., Mondragon I.: *Polymer*, 2001, **42**, 9909.
- [88] Ritzenthaler S., Girard-Reydet E., Pascault J.P.: *Polymer*, 2000, **41**, 6375.
- [89] Lin M.-Sh., Wang M.-W., Lee Ch.-T., Shao Sh.-Y.: *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **60**, 505.
- [90] Rastegar S., Mohammadi N., Bagheri R.: *Colloid Polymer Science*, 2004, **283**, 145.
- [91] Pena G., Eceiza A., Valea A., Remiro P., Oyanguren P., Mondragon I.: *Polymer International*, 2003, **52 (9)**, 1444.
- [92] Woo E. M., Wu M. N.: *Polymer*, 1996, **37 (12)**, 2485.
- [93] Porcar I., Solar L., Abad C., Gómez C. M., Campos A.: *Journal of Chromatography A*, 2004, **1031**, 117.
- [94] Gawdzik B., Książkowski J., Matynia T.: *Przemysł Chemiczny*, 2003, **82**, 103.
- [95] Żmihorska-Gotfryd A.: *Przemysł Chemiczny*, 2003, **82**, 463.
- [96] Mimura K., Ito H., Fujioka H.: *Polymer*, 2001, **42**, 9223.
- [97] Martinez I., Martin M. D., Eceiza A., Oyanguren P., Mondragon I.: *Polymer*, 2000, **41**, 1027.
- [98] Yang G., Fu Sh.-Y., Yang J.-P.: *Polymer*, 2007, **48**, 302.

-
- [99] Fdez de Nograro F., Llano-Ponte R., Mondragon I.: *Polymer*, 1996, **37** (9), 1589.
- [100] Fernandez-Nograro F., Valea A., Llano-Ponte R., Mondragon I.: *European Polymer Journal*, 1996, **32** (2), 257.
- [101] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S.: *Kompozyty*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 2003.
- [102] Goyanes S. N., Marconi J. D., König P. G., Martin M. D., Mondragon I.: *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **310**, 374.
- [103] Benard F., Campistron I., Laguerre A., Vigier G., Laval F.: *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 2119.
- [104] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: *Kompozyty*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 2000.
- [105] Leda H.: *Kompozyty polimerowe z włóknami ciągłymi: wytwarzanie, właściwości, stosowanie*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2006.
- [106] Goyanes S. N., Rubiolo G., Marzocca A., Salguero W., Somoza A., Consolati G., Mondragon I.: *Polymer*, 2003, **44**, 3193.
- [107] Serrano, E.; Larranaga M., Remiro P. M., Mondragon I., Carrasco P. M., Pomposo J. A., Mecerreyes D.: *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, **205**, 987.
- [108] Frisch H. L., Du Y., Schultz M.: *Polymer Networks*, 1998, 187.
- [109] Sperling, L. H.: *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press: New York, 1981.
- [110] Blanco M., Angeles Corcuera M., Riccardi C. C., Mondragon I.: *Polymer*, 2005, **46**, 7989.
- [111] Kortaberria G., Arruti P., Gabilondo N., Mondragon I.: *European Polymer Journal*, 2004, **40**, 129.
- [112] Horie K., Hiura H., Sanada M., Mita J., Kambe M.: *Journal of Polymer Science*, 1970, **8**, 1353.
- [113] Flammersheim H.J.: *Thermochimica Acta*, 1997, **296**, 155.
- [114] Wise Ch. W., Cook W. D., Goodwin A. A.: *Polymer*, 1997, **380**, 3251.
- [115] Lee J.-Y., Shim M.-J., Kim S.-W.: *Thermochimica Acta*, 2001, **371**, 45.
- [116] Park S.-J., Fen Long J.: *Material Science and Engineering A*, 2005, **390**, 240.
- [117] PN-92/C-89035.
- [118] Fdez de Nograro F., Llano-Ponte R., Mondragon I.: *Polymer*, 1996, **37**, 1589.
- [119] Guerrero P., De la Caba K., Corcuera M. A., Mondragon I.: *Polymer*, 1996, **37**, 2195.
- [120] Barszczewska-Rybarek I., Gibas M., Kurcok M.: *Polymer*, 2000, **41**, 3129.
- [121] PN-ISO 37, 1998.
- [122] PN-76/C-81528.
- [123] Rosu D., Mustata F., Cascaval C.N.: *Thermochimica Acta*, 2001, **370**, 105.
- [124] De Miranda M.I., Tomedi C.; Bica C.I.D., Samios D.: *Polymer*, 1997, **38**, 1017.
- [125] Elegant L., Tomi P., Augier G., Nicolas J. P., G. Pecqueux G.: *Journal of Thermal Analysis*, 1986, **31**, 1351.
- [126] Lu M.-G., Shim M.-J., Kim S.-W.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, **58**, 701.
- [127] Mondragon I., Solar L., Recalde I. B., Gómez C. M.: *Thermochimica Acta*, 2004, **417**, 19.
- [128] Zhou T., Gu M., Jin Y., Wang J.: *Polymer*, 2005, **46**, 6174.
- [129] Lin M.-Sh., Lee Sh.-T.: *Polymer*, 1995, **36** (24), 4567.
- [130] Siefken W.: *Analytical Chemistry*, 1949, **562**, 100.
- [131] Khan M., Hassan M., Lawrence D.: *Composites*, 2005, **36**, 71.
- [132] Mazurkiewicz R., Rajca A., Salwińska E., Skibiński A., Suwiński J., Zieliński W.:

Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych,
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 1995.

- [133] Boey F.Y.C, Qiang W.: *Polymer*, 2000, **41**, 2081.
- [134] Kissinger K.E.: *Analytical Chemistry*, 1957, 1702.
- [135] Doyle C.D.: *Journal of Applied Polymer Science*, 1961, **5**, 285.
- [136] Ozawa T.: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, **38**, 1881.

Spis rysunków

1.1.	Budowa pierścienia epoksydowego [1]	14
1.2.	Reakcja sieciowania 4,4'-diaminodifenylometanem żywicy epoksydowej modyfikowanej 4,4'-bis(maleimidodifenylo)metanem [81]	24
2.1.	Reakcja tworzenia kompozycji epoksydowo-akrylowych [21]	36
2.2.	Reakcja układu żywica epoksydowa-akrylan z 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu [21]	37
3.1.	Schemat reakcji utwardzania epoksydów za pomocą amin wg Smitha [8, 70]	41
3.2.	Reakcje utwardzania epoksydów za pomocą amin [112]	42
3.3.	Schemat reakcji pomiędzy grupą epoksydową i grupą aminową – etap I	42
3.4.	Reakcja przyłączenia aminy drugorzędowej do grupy epoksydowej – etap II	43
3.5.	Schemat reakcji pomiędzy grupą hydroksylową i grupą epoksydową	43
4.1.	Stopień I-utworzenie układu DGEBA/HEMA wg [129]	56
4.2.	Stopień I-utworzenie układu DGEBA/FHPA	56
4.3.	Stopień II-utworzenie układu DGEBA/HEMA/DDM	57
4.4.	Stopień II-utworzenie układu DGEBA/FHPA/DDM	58
4.5.	Fragment struktury usieciowanej DDM zmodyfikowanej HEMA żywicy epoksydowej wg [91]	59
4.6.	Sieciowanie układu żywica epoksydowa-akrylan 4,4'-diizocyjanian difenylometanem	62
5.1.	Widmo absorpcyjne eteru diglicydyłowego bisfenolu A	63
5.2.	Widmo absorpcyjne metyloakrylanu 2-hydroksyetylu	64
5.3.	Widmo absorpcyjne akrylanu 3-fenoksy-2-hydroksypropanu (FHPA)	64
5.4.	Widmo absorpcyjne dla $E/A=3,0$ – a) i $E/A=4,0$ – b)	66
5.5.	Widmo absorpcyjne dla układu DGEBA/ <i>p</i> -PU/DDM	66
5.6.	Widmo absorpcyjne układu DGEBA/HEMA/DDM – a) DGEBA/HEMA- <i>p</i> -PU/DDM – b)	66
5.7.	Widmo absorpcyjne układu DGEBA/FHPA/DDM – a) i DGEBA/FHPA- <i>p</i> -PU/DDM – b)	67
5.8.	Wartości twardości w zależności od ilości: HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=1,5$	70
5.9.	Wartości twardości w zależności od ilości: HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=2,0$	70
5.10.	Wartości udarności w zależności od ilości: HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=1,5$	72
5.11.	Wartości udarności w zależności od ilości HEMA – a) lub FHPA – b) oraz czasu wygrzewania dla układu $E/A=2,0$	72
5.12.	Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego 3% HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ – a) i $E/A=2,0$ – b) Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“.	79

5.13. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego różną ilością HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ – a) oraz $4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“	81
5.14. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego różną ilością FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ – a) oraz $4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“	83
5.15. Zależność naprężenia rozciągającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/HEMA- <i>p</i> -PU/DDM dla $E/A=3,0$ – a) oraz $E/A=4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“	84
5.16. Zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu $E/A=2,0$ modyfikowanego HEMA w ilości 2%. Wykres pomiarowy z programu „testXpert Machine“	87
5.17. Zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/DDM modyfikowanego różną ilością HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ – a) oraz $4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“	88
5.18. Wytrzymałości na zginanie w zależności od ilości modyfikatora FHPA dla układu $E/A=3,0$	89
5.19. Zależność naprężenia zginającego w funkcji odkształcenia dla układu DGEBA/HEMA- <i>p</i> -PU/DDM dla $E/A=3,0$ – a) oraz $E/A=4,0$ – b). Wykresy pomiarowe z programu „testXpert Machine“	91
5.20. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego G' – a), modułu stratności G'' – b) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) – c) dla układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różnymi ilościami <i>p</i> -PU	93
5.21. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego G' – a), modułu stratności G'' – b) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) – c) dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różnymi ilościami <i>p</i> -PU	94
5.22. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') ($a_{1,2}$), modułu stratności (G'') ($b_{1,2}$) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) ($c_{1,2}$) dla układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różnymi ilościami HEMA i <i>p</i> -PU	95
5.23. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') ($a_{1,2}$), modułu stratności (G'') ($b_{1,2}$) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) ($c_{1,2}$) dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różnymi ilościami HEMA i <i>p</i> -PU	96
5.24. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') ($a_{1,2}$), modułu stratności (G'') ($b_{1,2}$) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) ($c_{1,2}$), dla układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różnymi ilościami FHPA i <i>p</i> -PU	97
5.25. Przebiegi temperaturowych zależności modułu zachowawczego (G') ($a_{1,2}$), modułu stratności (G'') ($b_{1,2}$) oraz tangensa kąta stratności ($tg\delta$) ($c_{1,2}$), dla układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różnymi ilościami FHPA i <i>p</i> -PU	98
5.26. Termogram DSC dla układu DGEBA/DDM, $E/A=1,5$	102
5.27. Termogram DSC dla układu DGEBA/DDM, $E/A=2,0$	103
5.28. Termogram DSC dla układu DGEBA/3% HEMA/DDM, $E/A=2,0$	104

Spis tablic

5.1.	Wpływ czasu wygrzewania na twardość i udarność układów otrzymanych przy różnym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych	68
5.2.	Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora HEMA na twardość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$	69
5.3.	Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora FHPA na twardość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$	69
5.4.	Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora HEMA na udarność układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$	71
5.5.	Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora FHPA na udarność układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych	72
5.6.	Wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA	73
5.7.	Wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą FHPA	73
5.8.	Wpływ zawartości prepolimeru uretanowego oraz modyfikatora HEMA na wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$	74
5.9.	Wpływ zawartości prepolimeru uretanowego oraz modyfikatora FHPA na wartości twardości i udarności układów $E/A=3,0$ i $4,0$	75
5.10.	Wpływ czasu wygrzewania na gęstość układów otrzymanych przy różnym stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych	75
5.11.	Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora HEMA na gęstość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$	76
5.12.	Wpływ czasu wygrzewania oraz wpływ zawartości modyfikatora FHPA na gęstość układów otrzymanych przy stosunku molowym grup epoksydowych do grup aminowych wynoszących $E/A=1,5$ i $E/A=2,0$	76
5.13.	Wartości gęstości układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych za pomocą HEMA i FHPA	77
5.14.	Wpływ zawartości prepolimeru uretanowego w obecności modyfikatorów akrylanowych na gęstość układów $E/A=3,0$ i $4,0$	78
5.15.	Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	78
5.16.	Wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	79
5.17.	Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	80
5.18.	Wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	80

5.19. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,00$. . .	81
5.20. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	82
5.21. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/HEMA- <i>p</i> -PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	83
5.22. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla układów DGEBA/FHPA- <i>p</i> -PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	85
5.23. Wartości wytrzymałości na zginanie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	86
5.24. Wartości granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	86
5.25. Wartości wytrzymałości na zginanie dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	87
5.26. Wartości granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=1,5$ i $2,0$	88
5.27. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych HEMA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	88
5.28. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/DDM modyfikowanych FHPA przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	89
5.29. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/HEMA- <i>p</i> -PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	90
5.30. Wartości wytrzymałości na zginanie oraz granicznego ugięcia przy zginaniu dla układów DGEBA/FHPA- <i>p</i> -PU/DDM przy stosunku $E/A=3,0$ i $4,0$	91
5.31. Parametry przemian układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różną ilością HEMA i <i>p</i> -PU	99
5.32. Parametry przemian układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różną ilością HEMA i <i>p</i> -PU	99
5.33. Parametry przemian układu $E/A=3,0$ modyfikowanego różną ilością FHPA i <i>p</i> -PU	100
5.34. Parametry przemian układu $E/A=4,0$ modyfikowanego różną ilością FHPA i <i>p</i> -PU	100
5.35. Ciężar cząsteczkowy odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci \overline{M}_c dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych 1% HEMA lub 7% HEMA z różną ilością <i>p</i> -PU	101
5.36. Ciężar cząsteczkowy odcinków łańcuchów pomiędzy węzłami sieci \overline{M}_c dla układów $E/A=3,0$ i $4,0$ modyfikowanych 2,5% FHPA lub 5% FHPA z różną ilością <i>p</i> -PU	101
5.37. Zestawienie wartości temperatury maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=1,5$) w funkcji zawartości modyfikatora	103
5.38. Zestawienie wartości temperatur maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=2,0$) w funkcji zawartości modyfikatora	104
5.39. Zestawienie wartości temperatur dla maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$) w funkcji zawartości modyfikatora	104
5.40. Zestawienie wartości temperatur dla maksimum pików dla reakcji poszczególnych układów DGEBA/FHPA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$) w funkcji zawartości modyfikatora	105
5.41. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układu DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=1,5$)	105
5.42. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układu DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=2,0$)	106
5.43. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układu DGEBA/HEMA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$)	106
5.44. Zestawienie wartości $-\Delta H$ dla układów DGEBA/FHPA/DDM ($E/A=3,0$ i $4,0$)	106
5.45. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układu $E/A=1,5$ i $2,0$ z różną zawartością HEMA	107
5.46. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością HEMA	108
5.47. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Kissingera dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością FHPA	108

5.48. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Doyle'a dla układu $E/A=1,5$ i $2,0$ z różną zawartością HEMA	109
5.49. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Doyle'a dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością HEMA	109
5.50. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Doyle'a dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością FHPA	110
5.51. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=1,5$ z różną zawartością HEMA	111
5.52. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=2,0$ z różną zawartością HEMA	112
5.53. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Ozawy dla układu $E/A=1,5$ i $2,0$ z różną zawartością HEMA	113
5.54. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=3,0$ z różną zawartością HEMA	113
5.55. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla stosunku molowego grup epoksydowych do grup aminowych $E/A=4,0$ z różną zawartością HEMA	114
5.56. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Ozawy dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością HEMA	114
5.57. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla $E/A=3,0$	115
5.58. Zestawienie wartości parametrów kinetycznych uzyskanych metodą Ozawy dla $E/A=4,0$	115
5.59. Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych metodą Ozawy dla układu $E/A=3,0$ i $4,0$ z różną zawartością FHPA	116