

УДК 678.01:53+678.01:54

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА
ПОД ВЛИЯНИЕМ АКТИВНОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО
МОНОМЕРА**

***Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, Н. Б. Гусева,
Б. А. Киселев, А. И. Михальский, В. Н. Степанова***

Ранее [1, 2] было показано, что некоторые кремнийорганические мономеры способны модифицировать армированную систему путем одновременного взаимодействия как с веществом полимерного связующего, так и с поверхностью стеклянных волокон. В работе [2] было установлено, что модификация бутваро-фенольного полимера аминосодержащим кремнийорганическим мономером АМ-2 приводит к образованию сетчатых структур, обладающих повышенными физико-механическими характеристиками и большей адгезионной способностью, чем исходный полимер. Поэтому представляло интерес установить влияние относительного содержания в полимере активного соединения на физико-механические свойства полимеров других типов и выявить структурные изменения, происходящие в результате модификации.

В качестве объекта исследования мы использовали полимерное связующее марки ВФТ, представляющее собой фенольно-формальдегидную смолу резольного типа, модифицированную винилфлексом (поливинилформальэтилалем) при соотношении 1,0 : 0,9 соответственно. Активное соединение АМ-2 вводили в 20%-ный спирто-акетоновый раствор полимера в количестве 1, 3 и 5% от его веса. Из полученных композиций приготавливали тонкие (толщиной не более 15 μ) пленки и испытывали их механические свойства: предел прочности и модуль упругости при растяжении, а также определяли диаграммы растяжения, т. е. зависимость деформации от напряжения при постоянной скорости деформации. Для сравнения испытывали пленки, не содержащие активного соединения. Кроме того, измеряли величину адгезии к стеклянным волокнам бесщелочного состава модифицированных и «чистых» полимерных композиций.

Полимеризацию пленок (а также образцов для термомеханических испытаний и склеек со стеклянными волокнами) осуществляли при постепенном повышении (в течение 3 час.) температуры до 180° и выдержке при этой температуре в течение 3 час.

Методика приготовления и испытания пленок и методика определения адгезионной прочности были описаны ранее [3, 4].

На рис. 1 представлена зависимость физико-механических характеристик пленок полимера ВФТ от относительного содержания активного соединения АМ-2 в полимере. По оси ординат (слева) отложены значения предела прочности (кривая 2) и модуля упругости (кривая 1) при растяжении; справа — относительные удлинения пленок при разрыве (кривая 3) и адгезионная прочность к стеклянным волокнам (кривая 4). По

оси абсцисс отложено содержание АМ-2 в композиции (в % к весу полимера). Каждая точка на кривых рис. 1, иллюстрирующих изменение механических характеристик пленок, представляет среднее арифметическое из 10—15 измерений; значения адгезионной прочности определялись как средние из 30—50 испытаний. Вариационный коэффициент во всех опытах не превышал 5—7 %.

Из рассмотрения кривых, приведенных на рис. 1, можно сделать заключение, что модификация полимера ВФТ кремнийорганическим мономером приводит к повышению значений модуля упругости и прочности и к закономерному уменьшению величины относительного удлинения пленок; наилучшими механическими характеристиками обладают пленки, модифицированные активным соединением в количестве 3 % от веса полимера. Среднее значение модуля упругости и прочности «чистых» и модифицированных образцов составляют 412 и $450 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ и 7,7 и $8,0 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ соответственно. Относительное удлинение модифицированных пленок уменьшается по сравнению с немодифицированными с 2,1 до 1,96 %.

Повышение адгезионной способности модифицированного полимера объясняется, по всей вероятности, увеличением возможности взаимодействия аминогрупп кремнийорганического мономера с метилольными группами фенольного компонента смолы. Возможно также, что в результате взаимодействия между OH-группами, содержащимися в структуре полимера ВФТ, и NH₂-группами активного соединения образуются водородные связи: —OH...NH—.

Улучшение механических характеристик пленок под влиянием активного соединения связано, по-видимому, с тем, что в результате реакций, протекающих во всем объеме полимера, образуются более плотные сетчатые структуры. С целью установления этого предположения мы провели сравнительное исследование термомеханического поведения (на весах Каргина) модифицированных и немодифицированных образцов полимера, а также изучение характера кривых на диаграммах растяжения.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые, полученные при изучении зависимости деформации от температуры образцов полимера ВФТ, отверженных при 180° в течение 3 час. При снятии термомеханических кривых время действия приложенного напряжения, равного $4,25 \text{ кгс}/\text{см}^2$, составляло 15 сек; скорость нагревания — 45 град/час.

Резко выраженный максимум на термомеханической кривой немодифицированного полимера связан, по-видимому, с тем, что при отверждении не была достигнута полная глубина полимеризации и дальнейшее нагревание привело не только к увеличению подвижности отдельных отрезков структурной сетки, но и к дополнительному образованию поперечных связей. В то же время характер термомеханической кривой модифицированных образцов отчетливо иллюстрирует изменение структуры полимера под влиянием активного соединения: способность к деформации уменьшается примерно в 6 раз и температура стекловидования повышается с 93 — 95° до 170 — 180° . Эти изменения связаны с возникновением более плотной сетки, с увеличением количества поперечных связей, образующихся при спшивании полимера в трехмерную структуру.

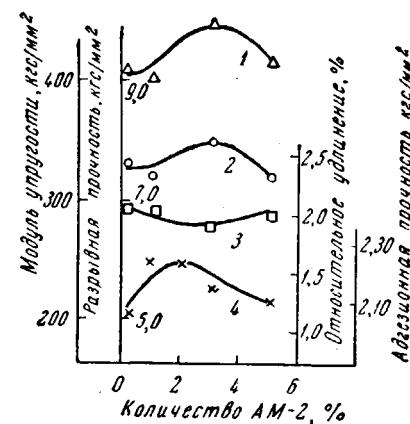


Рис. 1. Зависимость физико-механических характеристик пленок полимера ВФТ от содержания активного соединения в полимере:

1 — модуль упругости, 2 — прочность при разрыве, 3 — удлинения при разрыве, 4 — адгезионная прочность к волокнам

Термомеханическое поведение модифицированных и немодифицированных образцов полимера ВФТ хорошо коррелируется с характером кривых, полученных при построении диаграмм растяжения пленок. Диаграммы растяжения пленок, характеризующие относительную деформацию, прочность и модуль упругости, строили на основании изучения зависимости деформации от напряжения при постоянной скорости деформации, равной 0,25—0,30 % / мин. Для проверки составляющих общей деформации

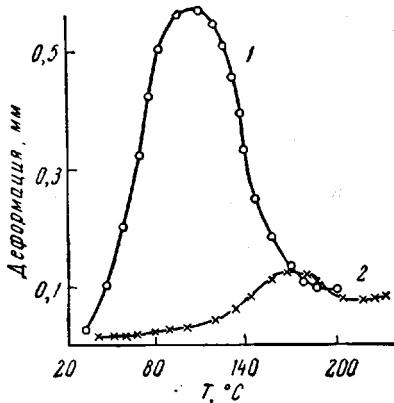


Рис. 2. Термомеханические кривые модифицированного (2) и немодифицированного (1) полимера ВФТ

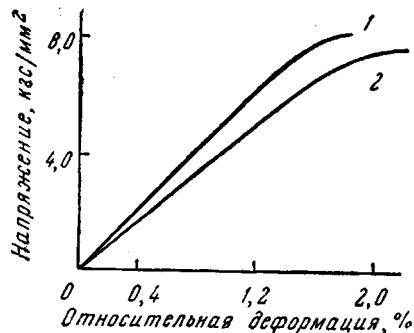


Рис. 3. Диаграммы растяжения модифицированных (1) и немодифицированных (2) полимерных пленок

полимера нами также была определена зависимость деформации от времени в процессе разгрузки образцов и было установлено, что при комнатной температуре в полимере ВФТ с сетчатой структурой деформации практически полностью обратимы, т. е. складываются из упругих и высокоэластических, а пластические, необратимые деформации не были обнаружены. Аналогичные результаты были получены в работах [2, 3].

Рис. 3 иллюстрирует типичные диаграммы растяжения пленок, содержащих 3% активного соединения (кривая 1) и немодифицированных (кривая 2). Линейный участок на диаграмме характеризует модуль упругости, нелинейный — высокоэластические деформации. Более крутой подъем линейного участка кривой 1 (модифицированные пленки) на диаграмме растяжения по сравнению с ходом кривой 2 (немодифицированные пленки) следует приписать образованию более густой сетки.

Таким образом, на основании изучения термомеханического поведения и характера кривых на диаграммах растяжения модифицированных и немодифицированных образцов полимера ВФТ можно сделать вывод об образовании более плотной сетчатой структуры под влиянием активного соединения.

Выводы

- Показано, что введение небольших количеств аминосодержащего кремнийорганического мономера в состав полимера ВФТ приводит к изменению его структуры и к образованию сетчатых полимеров с большей частотой поперечных связей, чем в исходном полимере. Это установлено изучением термомеханического поведения и характера кривых на диаграммах растяжения модифицированных и немодифицированных полимеров.

- Модификация полимерного связующего ВФТ активным мономером обусловливает также увеличение прочности адгезионной связи с поверхностью стеклянных волокон.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Киселев, Пласт. массы, 1963, № 8, 36.
2. Ю. А. Горбаткина, Н. Б. Гусева, Г. Д. Андреевская, Г. С. Галактова, Высокомолек. соед., 6, 1944, 1964.
3. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959.
4. Г. В. Ширяева, Ю. А. Горбаткина, Г. Д. Андреевская, Ж. физ. химии, 37, 237, 1963.

STRUCTURAL CHANGES IN A NETWORK POLYMER CAUSED BY AN ACTIVE ORGANOSILICON MONOMER

*G. D. Andreevskaya, Yu. A. Gorbatkina, N. B. Guseva,
B. A. Kiselev, A. I. Mikhalskii, V. N. Stepanova*

S u m m a r y

The effect of an active amino-containing organosilicon monomer on the structure of polyvinylformalethylal-phenol polymer has been investigated. The formation of network polymers with greater density of crosslinkages than in the original polymer has been demonstrated by a study on the thermomechanical behavior of modified and non-modified polymer films and of their stress-strain curves.