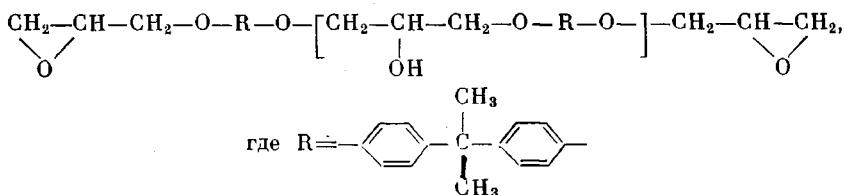


## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Е. М. Бляхман, С. В. Петров, В. Д. Корсаков,  
Э. М. Гвириц, П. Е. Гофман,  
Д. А. Пилипенок*

Дилатометрическое исследование позволяет получить ценную информацию о структуре и релаксационных свойствах линейных кристаллических и аморфных полимеров (1–7). Сшитые полимеры трехмерной структуры, образующиеся в результате структурирования полифункциональных олигомеров, изучены в гораздо меньшей степени. Между тем вопрос о влиянии сшивок на протекание релаксационных процессов в полимерах представляет несомненный интерес.

В качестве объекта для исследования нами взят ряд марок эпоксидных смол, представляющих собой олигомерные диглицидильные эфиры дифенилопропана общей формулой:



Характеристика указанных продуктов приведена ниже

Марка эпоксидной смолы	ЭД-5	ЭД-6	ЭД-П	ЭД-Л	ЭДВ-7
Средний мол. вес	400	510	670	800	1350
Содержание эпоксидных групп, %	21,5	16,8	12,9	10,4	6,3

В качестве структурирующего агента для указанного ряда олигомеров был использован малеиновый ангидрид. Кроме того, для наиболее низкомолекулярных жидкых эпоксидных смол ЭД-5 и ЭД-6 применяли следующие полиамины: этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), алкил-*n*-пропилендиамины (АПДА), с числом углеродных атомов в алкильном радикале 7–9.

При выборе систем олигомер — сивающий агент ставили целью выявить зависимость некоторых свойств структурированных олигомеров от плотности трехмерной сетки.

Исследование проводили на сконструированном одним из авторов кварцевом дилатометре с автоматической регулировкой температуры в испытательной камере со скоростями 1 и 2 град/мин. Деформацию измеряли с помощью индуктивного датчика и записывали электрическим самописцем ББ-662 с точностью до 0,2 мк. Образцы имели высоту 15 мм и диаметр 10 мм.

Указанная методика испытаний позволила наряду с определением  $T_c$  исследовать поведение полимеров в области перехода.

Следовало ожидать, что в рассматриваемом ряду олигомеров увеличение молекулярного веса и, соответственно, расстояния между концевыми эпоксидными группами должно приводить к уменьшению плотности трехмерной сетки и понижению  $T_c$  структурированных продуктов.

Как видно из рис. 1,  $T_c$  диглицидиловых эфиров, структурированных малеиновым ангидридом, закономерно уменьшается с увеличением молекулярного веса олигомера. С другой стороны, при структурировании одного и того же олигомера различными сивающими агентами плотность трехмерной сетки будет зависеть от их удельной функциональности. Таким образом в ряду ЭДА, ГМДА, АПДА плотность сшивки должна уменьшаться от ЭДА до АПДА. Действительно,  $T_c$  смолы ЭД-5, структурированной указанными аминами, составляет 111, 88 и 49°, соответственно.

На рис. 2, а представлены дилатометрические кривые этих полимеров. Обращает на себя внимание различный характер кривых в области перехода. При структурировании ЭДА кривая в районе  $T_c$  имеет плавный переход из стеклообразного состояния в высокозластическое. В случае же ГМДА и особенно АПДА в области перехода наблюдаются аномалии — спад деформации образца. Отсутствие напряжений в исходных образцах было установлено исследованием их в поляризованном свете. Подобные аномалии были обнаружены в работе [7] при исследовании температурной зависимости теплоемкости аморфного поливинилацетата. По мнению авторов, это явление объясняется кооперативным движением групп молекул полимера, осуществляющимся в области  $T_c$  в результате резкого увеличения подвижности в системе и уменьшения времени релаксации.

В случае сшитых полимеров возможность такого кооперативного движения определяется, очевидно, плотностью трехмерной сетки, которая, в свою очередь, зависит от удельной функциональности исходного олигомера и сшивящего агента, а также от глубины протекания процесса структурирования. Влияние этих факторов было исследовано на примере низкомолекулярных эпоксидных олигомеров и диаминов.

В случае системы ЭД-5 — ГМДА увеличение температуры и длительности структурирования приводит к существенному изменению вида дилатометрической кривой: глубина спада резко уменьшается при незначительном повышении (на 5,5 %)  $T_c$  (рис. 2, б). При структурировании это-

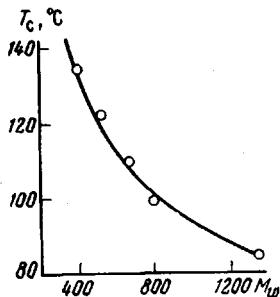


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от молекулярного веса эпоксидного олигомера

Таблица 1  
Зависимость  $T_c$  смолы ЭД-5 от удельной функциональности сшивющего агента и условий структурирования

Структурирующий агент	Удельная функциональность *	$T_c$ (°С) и время структурирования		
		40° — 48 час.	100° — 10 час.	100° — 10 час. 150° — 10 час.
ЭДА	0,067	76	111	116
ГМДА	0,0345	69	88	93
АПДА	0,0167	49	49	50

\* Удельная функциональность определена как отношение числа атомов водорода аминогруппы к молекулярному весу поламина.

го же олигомера АПДА аналогичное изменение условий процесса практически не оказывается.

Таким образом, в первом случае произошло некоторое увеличение плотности сшивки, которое заметно отразилось на подвижности звеньев трехмерного полимера.

Во втором случае процесс структурирования, вероятно, завершается при более низкой температуре. Наличие сильного спада на кривой свидетельствует о том, что благодаря меньшей функциональности АПДА (3 N—H-связи вместо 4 в ГМДА) и гибкости алифатических звеньев трехмерная сетка обладает большой подвижностью.

Зависимость  $T_c$  от удельной функциональности сшивющего агента и условий структурирования представлены в табл. 1.

Полученные данные иллюстрируют известное положение о том, что уменьшение удельной функциональности олигомерных систем приво-

дит к завершению процесса структурирования при более мягких условиях [8].

Влияние удельной функциональности эпоксидных олигомеров на  $T_c$  при структурировании их теми же агентами представлено в табл. 2.

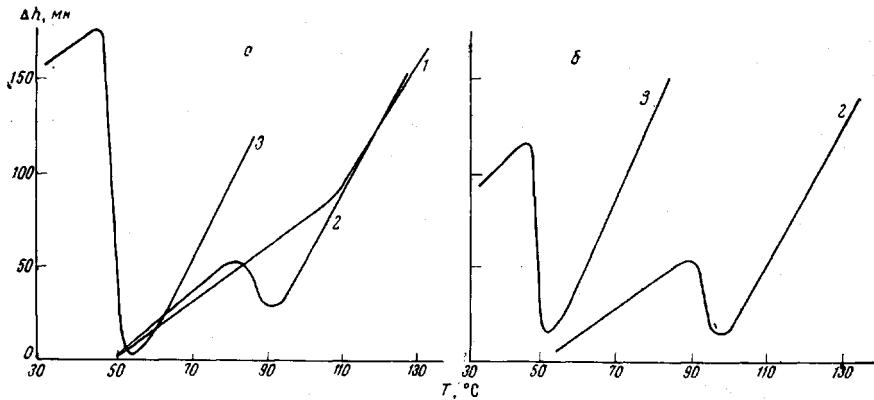


Рис. 2. Дилатометрические кривые нагревания эпоксидной смолы ЭД-5, отверженной при  $100^\circ$  в течение 10 час. (а) и при  $100$  и  $150^\circ$  в течение 10 час. (б) отвердителями:

1 — ЭДА; 2 — ГМДА и 3 — АПДА

Уменьшение удельной функциональности олигомеров (при переходе от смолы ЭД-5 к ЭД-6) в случае структурирования ЭДА приводит, как и следовало ожидать, к понижению  $T_c$ . Однако с ГМДА смола ЭД-6 дает полимер с более высокой  $T_c$ , чем ЭД-5 и эта разность становится еще

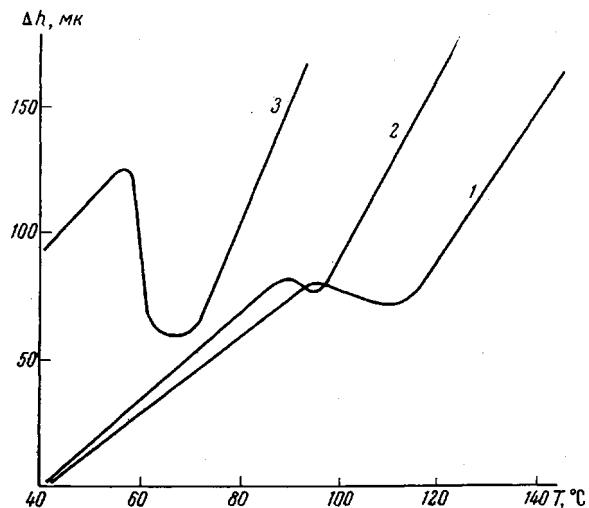


Рис. 3. Дилатометрические кривые нагревания эпоксидной смолы ЭД-6, отверженной при  $100^\circ$  в течение 10 час. отвердителями:

1 — ЭДА; 2 — ГМДА и 3 — АПДА

большей в случае АПДА. Полученные результаты объясняются тем, что уменьшение удельной функциональности олигомера и спивающего агента создает возможность образования трехмера с относительно более упорядоченной структурой и большей плотностью упаковки молекул, что в свою очередь, приводит к повышению  $T_c$ . Сравнение дилатометрических

кривых подтверждает справедливость высказанного предположения. При структурировании ЭДА смолы ЭД-6, в отличие от ЭД-5, обнаруживает аномалии в области перехода, что свидетельствует о большой жесткости трехмерной сетки в случае ЭД-5 (рис. 3).

Однако, когда структурирующим агентом является ГМДА, имеющий более гибкую гексаметиленовую цепочку между  $-NH_2$ -группами, глубина спада на дилатометрической кривой в случае ЭД-6 гораздо меньше и соответственно плотность упаковки молекул больше, чем у ЭД-5. В еще большей степени эта тенденция проявляется при переходе к АПДА, что согласуется с ранее приведенными данными.

Таким образом, дилатометрические исследования структурированных эпоксидных олигомеров дают более полное представление об особенностях образования трехмерной сетки, о влиянии функциональности олигомеров и сшивящих агентов.

### Выводы

1. Дилатометрическим методом определена температура стеклования олигомерных диглицидиловых эфиров на основе дифенилолпропана, структурированных малеиновым ангидридом, этилен-, гексаметилен- и N-алкилпропилендиаминалами.

2. Показано, что на основе анализа дилатометрических кривых можно делать заключения об относительной плотности трехмерной сетки и глубине протекания процесса структурирования.

Ленинградское конструкторское бюро  
технологического оснащения  
Охтинский химический комбинат

Поступила в редакцию  
28 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Пирожков, Физика твердого тела, 7, 668, 1956.
2. K. Sonja, J. Polymer Sci., A3, 3573, 1965.
3. S. M. Ellerstein, J. Polymer Sci., B2, 379, 1964.
4. J. J. Maugel, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1719, 1964.
5. J. R. Knox, Paper presented on 140th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, Sept., 3—8, 1961.
6. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 6, 888, 1964.
7. Ю. А. Шарапов, М. В. Волькенштейн, Высокомолек. соед., 4, 917, 1962.
8. К. А. Адрианов, В. И. Емельянов, Высокомолек. соед., 9, 1005, 1967.

УДК 678.01:53:678.55

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДЕ

*И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина*

Молекулярную подвижность и релаксационные процессы в полиформальдегиде изучали динамико-механическим [1—3], диэлектрическим [1, 4] и ЯМР методами [2, 5]. Однако результаты работ [1—4] довольно противоречивы, в особенности в области низких температур.

В связи с этим мы попытались низкочастотным акустическим методом изучить релаксационные процессы в полиформальдегиде в интервале температур от 110 до 170° в диапазоне частот 400—100 герц.

Таблица 2  
Зависимость  $T_c$  от  
функциональности эпоксидных  
олигомеров

Структурирующий агент	$T_c$ (°C) для смол	
	ЭД-5	ЭД-6
ЭДА	111	103
ГМДА	88	92
АПДА	49	60