

УДК 539.21.541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

P. M. Кессених, Л. А. Коршунова, А. В. Петров

Как известно, введение в полимер пластификаторов и модификаторов сильно понижает температуру стеклования T_c полимера, ухудшает его диэлектрические свойства, существенно изменяет все механические свойства полимера и подвижность надмолекулярных структур [1, 2].

Влияние пластификаторов и модификаторов на электрофизические свойства термореактивных эпоксидных полимеров изучено недостаточно [3—5]. Механизм пластификации эпоксидных полимеров не ясен, а влияние пластификации и модификации на характер надмолекулярных структур совершенно не изучено.

В данной работе изучена электропроводность эпоксидных полимеров в сильных полях и изменение T_c в зависимости от типа и количества пластификатора и модификатора. Исследован характер изменения структуры пластифицированного и модифицированного полимера при помощи ИК-спектроскопии и электронно-микроскопического метода.

Сделана попытка оценить механизм пластификации эпоксидного полимера и найти корреляцию между электрофизическими свойствами эпоксидных полимеров и характером изменения их надмолекулярных структур.

Исследование подвергали эпоксидный полимер на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-5, отверженной 10 вес. ч. полистиленполиамина (ПЭПА) при комнатной температуре в течение 1 суток с последующей термообработкой при 100° в течение 6 час. В качестве пластификаторов и модификаторов использовали дигидрофталат (ДБФТ), полизифир МГФ-9 и алифатическую эпоксидную смолу ДЭГ-1. Количество пластификатора и модификатора варьировали от 10 до 40 на 100 вес. ч. ЭД-5. Пластификатор и модификатор вводили в эпоксидную смолу по общепринятой технологии приготовления эпоксидных компаундов [6].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 в области 600—4000 см^{-1} (мелкоизмельченный порошок полимера запрессовывали в КBr).

Надмолекулярные структуры изучали при помощи электронного микроскопа УЭМВ-100А. Электронно-микроскопическому исследованию подвергали угольные реплики с поверхности скола, оттененные платиной. Скол осуществлялся после охлаждения образцов в жидкем азоте.

Температуру стеклования эпоксидных полимеров определяли термомеханическим методом на весах Каргина при статической нагрузке 16 $\text{kG}/\text{см}^2$, скорость нагрева равнялась 1 град/мин, диаметр образцов — 16, толщина — 5 мм.

Измерения удельного объемного сопротивления ρ_v проводили по остаточному току с помощью гальванометра М17/13 с динамической постоянной $4 \cdot 10^{-11} \text{ а/мм}$ в интервале напряженостей электрического поля от 20 до 150 $\text{kV}/\text{см}$ и температур от 20 до 100°. Исследуемые образцы изготавливались толщиной 1—2 и диаметром 120 м.м.

ИК-спектры. В настоящее время принято считать, что ДБФТ не реагирует ни со смолой, ни с отвердителем; полиэфиракрилат МГФ-9 ограниченно взаимодействует с аминным отвердителем, и отверждение смолы про-

исходит модифицированным амином; при совместном отверждении эпоксидных диановой и алифатической смол образуются спицые полимеры с чередующимися ароматическими и алифатическими звеньями [3, 4].

Для того, чтобы оценить структурные изменения, происходящие при полимеризации эпоксидной смолы в присутствии пластификаторов и модификаторов, были сняты ИК-спектры непластифицированного, пластифици-

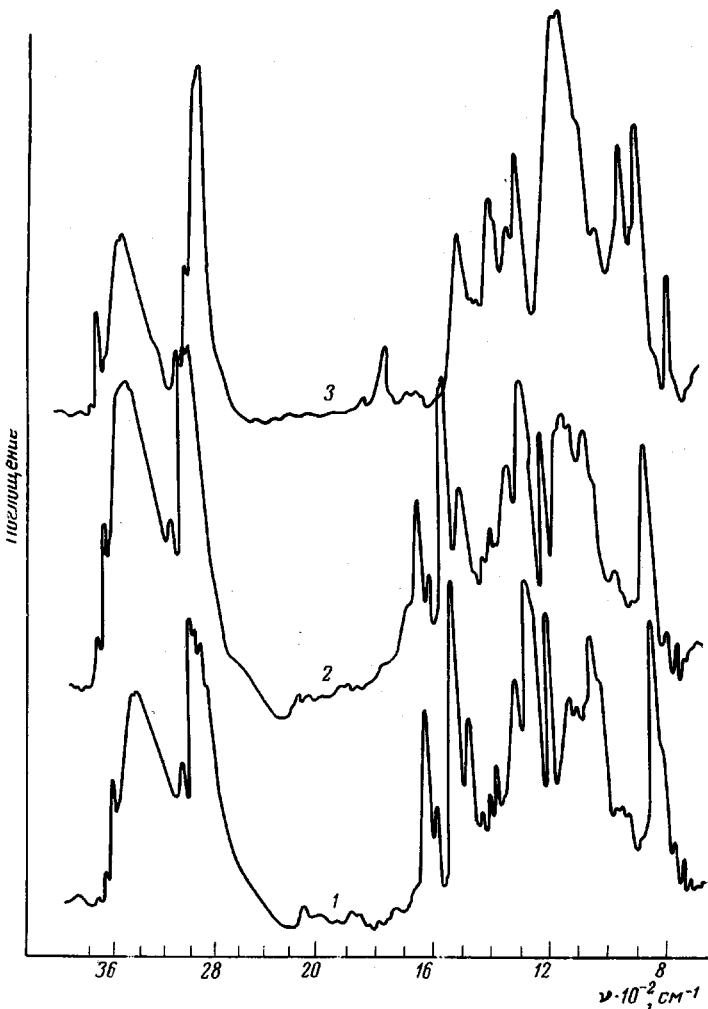


Рис. 1. ИК-спектры поглощения немодифицированного эпоксидного полимера (1) и эпоксидного полимера, модифицированного 40 вес. ч. ДЭГ-1 (2) и алифатической эпоксидной смолы ДЭГ-1 (3)

рованного и модифицированного эпоксидного полимера, а также спектры пластификаторов и модификаторов.

ИК-спектры эпоксидных полимеров, пластифицированных ДБФТ и МГФ-9, содержат все полосы поглощения непластифицированного полимера и пластификаторов, являясь, по существу, наложением спектров обоих компонентов. Поэтому исследования с помощью ИК-спектроскопии не позволяют сделать выводы о химическом взаимодействии МГФ-9 с отвердителем.

Алифатическая смола ДЭГ-1 содержит эпоксидные группы, которые взаимодействуют с отвердителем. В спектре эпоксидного полимера, модифицированного ДЭГ-1 (рис. 1), отсутствуют полосы поглощения 917 и 866 cm^{-1} , ответственные за колебания эпоксидных групп, увеличилась ин-

тенсивность поглощения полос 1118, 1102 и 3554 см^{-1} , ответственных за колебания гидроксильных групп, что свидетельствует о взаимодействии алифатической смолы с полиэтиленполиамином.

Надмолекулярная структура. Влияние пластификаторов на морфологию надмолекулярных структур эпоксидного полимера представлено на рис. 2 и 3. У непластифицированного эпоксидного полимера просматривается явно выраженная глобулярная надмолекулярная структура (рис. 2, а). Глобулы равномерно распределены по всему объему полимера и имеют размеры порядка 200–300 Å.

Алифатическая эпоксидная смола ДЭГ-1 не содержит ароматических ядер, поэтому ее молекулы более подвижны и укладываются в более крупные образования по сравнению с диановой эпоксидной смолой (рис. 2, г). Надмолекулярная структура отверженной алифатической смолы ДЭГ-1 аналогична надмолекулярной структуре ЭД-5 с размерами глобул порядка 200–300 Å.

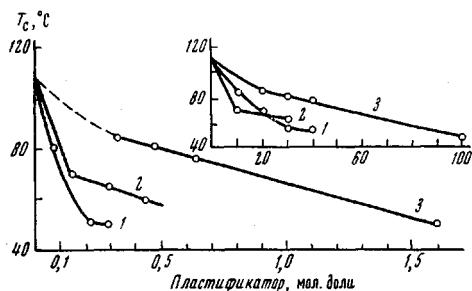


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования T_c эпоксидного полимера от содержания пластификаторов и модификаторов:

1 — МГФ-9; 2 — ДБФТ; 3 — ДЭГ-1
Мольная концентрация пластификаторов и модификаторов рассчитана на 1 молекулу смолы

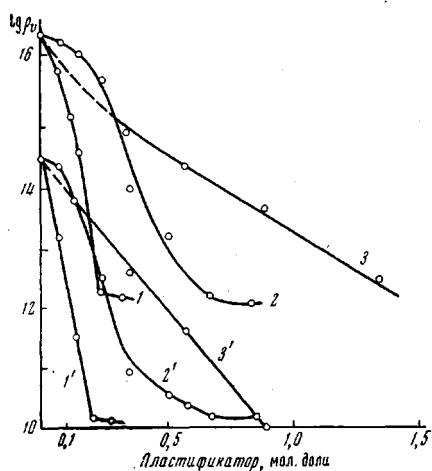


Рис. 5. Зависимость удельного объемного сопротивления ρ_o эпоксидного полимера от содержания пластификаторов и модификаторов при $E = 80 \text{ кв/см}$:

1 — МГФ-9; 2 — ДБФТ; 3 — ДЭГ-1; 1' — 20°; 2' — 60°

ка 200–1000 Å. Введение ДЭГ-1 в диановую эпоксидную смолу незначительно изменяет характер надмолекулярной структуры.

Введение ДБФТ и МГФ-9 существенно изменяет морфологию надмолекулярной структуры (рис. 3). Наблюдается агрегирование глобул в более крупные образования, размеры глобул возрастают до 3000 Å, и появляется значительное разрыхление надмолекулярной структуры. Наибольшее разрыхление структуры наблюдается при введении в полимер МГФ-9.

Температура стеклования и механизм пластификации. Характер изменения температуры T_c эпоксидного полимера от содержания пластификаторов и модификаторов представлен на рис. 4. Введение в эпоксидный полимер ДБФТ до 0,15 мол. долей и полиэфира МГФ-9 до 0,22 мол. долей сильно понижает T_c полимера; при дальнейшем увеличении содержания ДБФТ и МГФ-9 T_c понижается незначительно. T_c эпоксидного полимера, модифицированного ДЭГ-1, понижается пропорционально количеству введенной алифатической смолы.

Современная теория пластификации предполагает существование двух механизмов пластификации. При плохой совместимости пластификатора с полимером наблюдается структурная (межпачечная) пластификация, а при хорошей — молекулярная (внутрипачечная) [2, 7]. На практике сочетаются оба вида пластификации [8, 9].

По нашим экспериментальным данным, при введении в эпоксидный полимер ДБФТ или полиэфира МГФ-9 наблюдаются два механизма пластификации. При увеличении содержания МГФ-9 до 0,22 мол. долей и ДБФТ

К статье Р. М. Кессених и др.

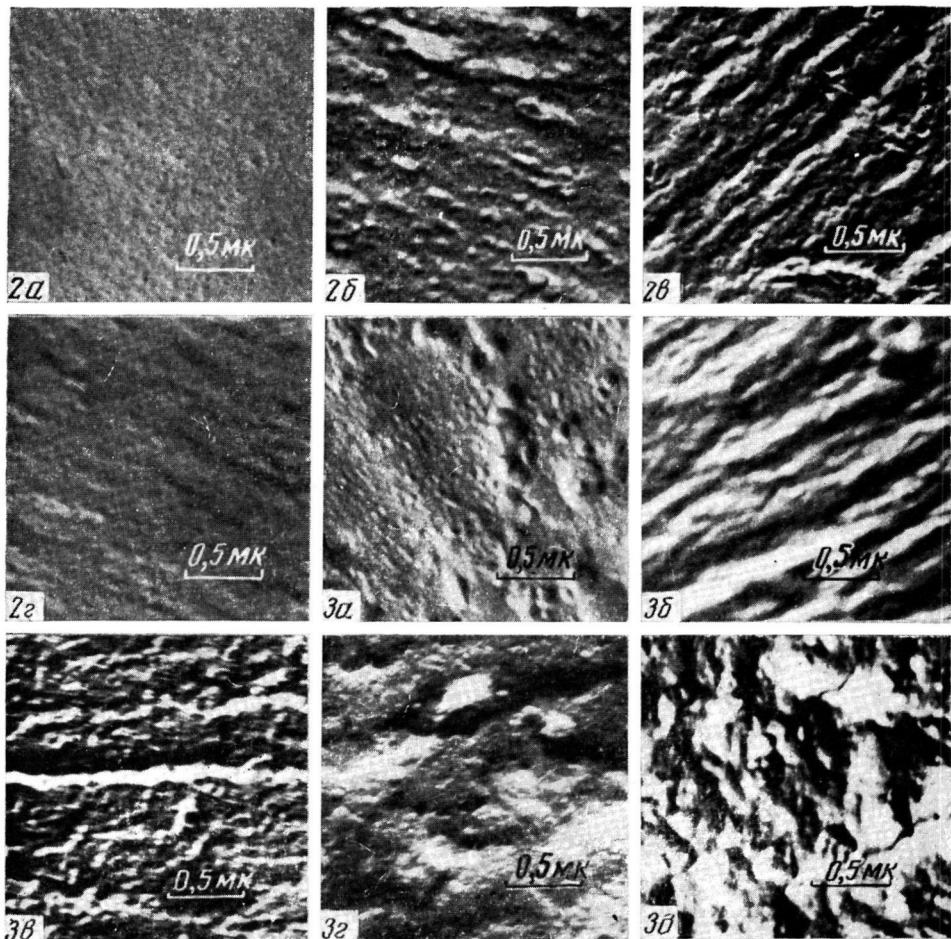


Рис. 2. Микрофотографии с поверхности скола образцов: *a* — эпоксидного полимера; *б* — эпоксидного полимера, модифицированного 30 вес. ч. ДЭГ-1; *в* — эпоксидного полимера, модифицированного 60 вес. ч. ДЭГ-1; *г* — отверженной алифатической смолы ДЭГ-1

Рис. 3. Микрофотографии с поверхности скола эпоксидного полимера, содержащего 10 ДБФТ (*а*); 40 ДБФТ (*б*); 10 МГФ-9 (*в*); 30 МГФ-9 (*г*) и 40 вес. ч. МГФ-9 (*д*)

до 0,15 мол. долей наблюдается преимущественно внутрипачечный механизм пластификации (рис. 4). Дальнейшее введение пластификатора и модификатора понижает их эффективность, о чем свидетельствует меньшая зависимость T_c от концентрации. Подтверждением сказанному служит увеличение размеров глобул, что связано с диффузией молекул веществ, вводимых в полимер. Механизм внутрипачечной пластификации проявляется до тех пор, пока наблюдается совмещение эпоксидного полимера с МГФ-9 и ДБФТ. При повышении этой концентрации (0,22 и 0,15 мол. долей) происходит сорбция молекул пластификатора или модификатора на поверхности глобул, т. е. наблюдается межпачечная пластификация.

При введении в эпоксидную смолу алифатической смолы ДЭГ-1 происходит их неограниченное совмещение, что способствует монотонному понижению T_c . Этот факт связан с увеличением концентрации молекулярных цепей, обладающих более высокой подвижностью.

Электропроводность. Электропроводность эпоксидного полимера при введении в него ДБФТ до 0,5 мол. долей возрастает на четыре порядка, при дальнейшем увеличении содержания ДБФТ электропроводность практически стремится к постоянному значению. Аналогичное изменение электропроводности наблюдается и при введении в полимер полиэфира МГФ-9, однако в этом случае электропроводность приближается к постоянному значению при содержании 0,2 мол. долей МГФ-9. Электропроводность эпоксидного полимера монотонно возрастает с увеличением концентрации ДЭГ-1.

Повышение температуры до 60° практически не оказывается на характере зависимости электропроводности от концентрации пластификаторов и модификаторов.

Из приведенной зависимости ρ_e эпоксидного полимера от концентрации пластификаторов и модификаторов (рис. 5) следует, что, например, для МГФ-9 область наиболее резкого понижения ρ_e соответствует внутрипачечному механизму пластификации. В связи со значительными размерами молекул МГФ-9 и особенностями его строения при малых концентрациях, вероятно, происходит как проникновение его молекул внутрь надмолекулярных образований, так и сорбция их на поверхности глобул. Резкое уменьшение ρ_e связано с образованием на поверхности глобул адсорбированного слоя полиэфира, величина ρ_e , которого составляет примерно $1 \cdot 10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Увеличение концентрации МГФ-9 выше 0,22 мол. долей приводит в основном только к сорбции его на поверхности надмолекулярных структур, и проводимость эпоксидного полимера будет определяться процессами диссоциации на поверхности раздела модификатор — полимер.

При введении в эпоксидный полимер ДБФТ также наблюдается смешанный механизм пластификации. Однако, судя по характеру уменьшения T_c , он обладает меньшей совместимостью по сравнению с МГФ-9. При малых концентрациях ДБФТ (до 0,15 мол. долей) наблюдается структурный механизм пластификации. Однако вследствие небольших размеров молекул пластификатора по сравнению с молекулами МГФ-9 подвижность цепей эпоксидного полимера увеличивается незначительно, о чем свидетельствует и меньший угол наклона зависимости T_c от содержания пластификатора. В этой области концентраций пластификатора наблюдается слабая зависимость ρ_e от концентрации пластификатора.

При межструктурном механизме пластификации молекулы ДБФТ адсорбируются на поверхности надмолекулярных структур, что приводит к резкому понижению удельного объемного сопротивления полимера.

Несколько иной вид пластификации, по сравнению с указанными выше, наблюдается при введении в эпоксидный полимер смолы ДЭГ-1. При совместном отверждении ЭД-5 и ДЭГ-1 образуется полимер с чередующимися ароматическими и алифатическими звеньями, что обусловливает значительную подвижность молекулярных цепей и большое понижение ρ_e (от 10^{16} до $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$).

Таким образом, изучение влияния различных концентраций ДБФТ, МГФ-9 и ДЭГ-1 на свойства эпоксидного полимера холодного отверждения позволяет сделать вывод о том, что закономерности, наблюдаемые при пластификации термопластических полимеров, имеют место и для термореактивных полимеров.

Полиэфир МГФ-9 обычно относят к модификаторам, однако его пластифицирующее действие аналогично действию низкомолекулярного ДБФТ. Это обстоятельство может служить косвенным доказательством отсутствия химического взаимодействия между отвердителем (ПЭПА) и полиэфиром МГФ-9. Таким образом, в области совместимости пластификаторов и полимера наблюдается внутрипачечная пластификация; при этом протекает процесс агрегирования глобул в более крупные образования. При больших концентрациях ДБФТ и полиэфир МГФ-9 не совмещаются с полимером, что приводит к расслаиванию системы, значительному разрыхлению надмолекулярной структуры и выделению пластификаторов из объема полимера, т. е. имеет место межпачечная пластификация.

Введение ДЭГ-1 в эпоксидную смолу приводит к образованию привитого сополимера с очень подвижными молекулярными цепями, и поэтому в данном случае проявляется только один механизм пластификации — внутрипачечный.

Необходимо отметить, что характер изменения ρ_e эпоксидного полимера от концентрации пластификаторов и модификатора аналогичен характеру изменения T_c , причем для пластифицированных систем наибольший спад ρ_e соответствует области межпачечной пластификации вплоть до выделения пластификаторов из объема полимера.

Для модифицированной системы наблюдается монотонное понижение удельного объемного сопротивления с увеличением концентрации ДЭГ-1.

На основе приведенных данных можно сделать вывод о наличии корреляции между свойствами и структурой изученных пластифицированных и модифицированных систем.

Выводы

1. Изучение влияния пластификаторов и модификаторов на формирование надмолекулярной структуры эпоксидного полимера на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-5, отверженной полиэтиленполиамином, а также на его спектры, температуру стеклования и электропроводность позволило сделать предположение о механизме пластификации.

2. При помощи ИК-спектроскопии хорошо прослеживается взаимодействие алифатической смолы ДЭГ-1 с полиэтиленполиамином при совместном отверждении ДЭГ-1 с ЭД-5. Существенных изменений в ИК-спектрах диановой эпоксидной смолы, отверженной совместно с дигидрофталатом (ДБФТ) и полиэфиром МГ-9, позволяющих судить о химическом взаимодействии этих веществ с отвердителем, не обнаружено.

3. При введении в эпоксидный полимер ДБФТ и полиэфира МГФ-9 наблюдается два механизма пластификации: при малом содержании пластификаторов (до 20 вес. ч. или 0,15—0,22 мол. долей) проявляется преимущественно молекулярная пластификация, а при большом — структурная.

4. Установлена корреляция между структурой и свойствами эпоксидных полимеров.

При модифицировании веществами, которые взаимодействуют с отвердителями (химическое модифицирование), наблюдается монотонное снижение температуры стеклования T_c и экспоненциальный рост электропроводности. При этом надмолекулярная структура изменяется незначительно.

Свойства полимера, модифицированного веществами, не вступающими в химическое взаимодействие со смолой и отвердителями (пластификация), изменяются иначе с увеличением концентрации пластификаторов. При молекулярном механизме пластификации наблюдается резкое снижение T_c .

и рост электропроводности. При этом увеличивается размер глобул за счет диффузии пластификаторов внутрь глобул. При структурной пластификации эффективность пластификаторов снижается, и свойства определяются процессами диффузии на границе полимер — пластификатор. При этом наблюдается разрыхление надмолекулярной структуры.

Научно-исследовательский институт
ядерной физики, электроники и
автоматики

Поступила в редакцию
15 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
3. И. М. Гурман, Т. С. Храмова, М. С. Акутина, Пласт. массы, 1968, № 5, 24.
4. С. Н. Антонов, И. М. Гурман, В. В. Коврига, Пласт. массы, 1967, № 2, 37.
5. Р. М. Кессених, Л. А. Коршунова, А. Ф. Калягин, Пласт. массы, 1969, № 10, 46.
6. К. И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение, Судпромгиз, 1963.
7. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 554, 1962.
8. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
9. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.

STUDY OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE AND SOME ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF PLASTICIZED AND MODIFIED EPOXY POLYMERS

R. M. Kessenikh, L. A. Korshunova, A. V. Petrov

Summary

The structure of plasticized and modified epoxy polymers based on dihydroxydi-phenylpropane type resin ED-5 has been studied by IR-spectroscopy and electron microscopy. The mechanism of plasticization has been elucidated. A correlation between structure and some electrophysical properties of the systems studied has been established.
