

УДК 541.64 : 620.683 : 547.415

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ,
ОТВЕРЖДЕННЫХ АМИННЫМИ ОТВЕРДИТЕЛЯМИ
В ПРИСУТСТВИИ НАПОЛНИТЕЛЯ**

E. B. Тростянская, A. M. Пойманов, E. F. Носов

В предыдущих работах [1–3] было установлено, что структура и свойства диглицидных эфиров или эпоксидных смол, отверженных в присутствии наполнителей, отличаются от структуры и свойств ненаполненной смолы. Влияние наполнителя может быть различным в зависимости от его типа и удельной поверхности, концентрации отвердителя [1] и режима отверждения [2, 3]. В [4, 5] показано, что под влиянием поверхностной энергии наполнителя меняется структура, а следовательно, и свойства связующего в пограничных слоях, а в [3] была установлена природа структурных изменений эпоксидного связующего при отверждении его в присутствии наполнителя.

В настоящей работе на примере диглицидного эфира дифенилолпропана (ДФП), отверждаемого метафенилендиамином (МФДА), и эпоксидной смолы ЭД-5, отверждаемой полиэтиленполиамином (ПЭПА), исследовали влияние наполнителя на свойства связующего. В качестве наполнителя применен порошкообразный кварц с размером частиц 90–100 мкм и удельной поверхностью 0,4 м²/г. Скорость отверждения устанавливали по изменению плотности смеси, определяемой гидростатическим взвешиванием [6].

Смеси ДФП и МФДА содержали 0,31 об.ч. кварца при количестве отвердителя 8–18 вес.ч.

Эквимолекулярный состав содержит 15,7 вес.ч. МФДА.

Отверждение производили при различных условиях: режиме 1, включающем выдержку 24 часа при нормальной температуре (стадия А) и 4 часа при 120° (стадия Б); режиме 2, включающем выдержку 4 часа при 120°. На рис. 1 приведена зависимость относительных скоростей увеличения плотности δ от длительности отверждения: $\delta = (a - a_0) / a_0$, где a и a_0 — абсолютные скорости увеличения плотности при отверждении связующего в сочетании с кварцем и ненаполненной смолой соответственно. Скорость возрастания плотности заметно изменяется в первые три часа отверждения по режиму 1 и 1,5 часа по режиму 2, причем в большинстве случаев плотность смолы возрастает быстрее, если она отверждается в присутствии кварца. Максимальное различие в скоростях наблюдается в присутствии 12–14 вес.ч. МФДА, особенно если отверждение производили по режиму 2. При отверждении ДФП по режиму 1 на первой стадии в реакцию вступает ~40% эпоксидных групп [7], поэтому относительная скорость увеличения плотности на второй стадии в 1,5–3 раза меньше, чем при отверждении по режиму 2.

Для установления степени влияния химических процессов на формирование слоя связующего у поверхности кварца калориметрическим методом

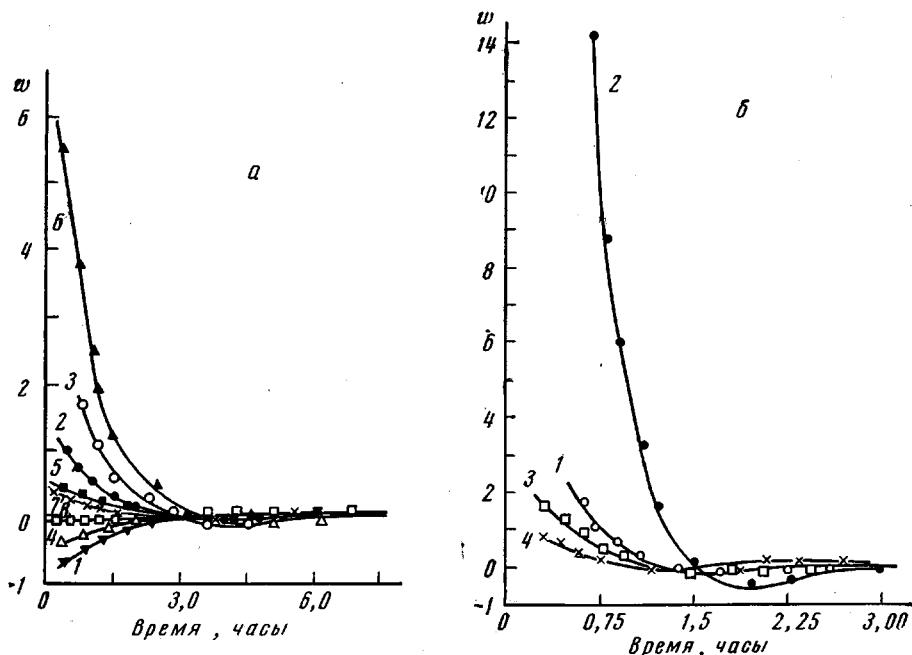


Рис. 1. Зависимость от времени относительной скорости увеличения плотности (w) для ДФП при отверждении в присутствии 0,31 об. ч. кварца различными количествами МФДА по стадиям А и Б режима 1 (а) и по режиму 2 (б):

а: 1, 5—8, 2, 6—12, 3, 7—14, 4, 8—18 вес. ч. МФДА; 1—4 — стадия А; 5—8 — стадия Б;
б: 1—8, 2—12, 3—14 и 4—18 вес. ч. МФДА

дом [8] исследовали кинетику отверждения по режиму 2 наполненного 0,31 об.ч. кварца ДФП с 8, 12, 14 и 18 вес.ч. МФДА.

Из зависимости количества теплоты, выделяющейся при отверждении, от длительности реакции рассчитывали степень завершенности реакции $P = Q_\tau / Q_m$, где Q_τ — тепло, выделившееся к моменту времени τ , и Q_m — тепло, выделившееся в течение всего процесса отверждения. Во всех случаях зависимость $\lg[1 / (1 - P)]$ от τ (при $\tau > 5 - 10$ мин.) имеет линейный характер, что свидетельствует о втором порядке реакции ненаполненного и наполненного кварцем ДФП с 8, 12, 14 и 18 вес.ч. МФДА [9, 10]. По углу наклона зависимости $\lg[1 / (1 - P)]$ от $c_0 \cdot \tau$, где c_0 — начальная концентрация реакционноспособных групп, можно определить константы скоростей реакции отверждения ДФП. Значения c_0 рассчитывали по формуле $c_0 = x \cdot 25,0 / 15,7 \cdot 100$, где x — количество МФДА в вес.ч., используемое для отверждения; 25,0 — содержание эпоксидных групп в ДФП, %, и 15,7 — эквимолекулярное количество МФДА, вес.ч.

Теплота Q_m почти линейно возрастает с увеличением дозировки МФДА и становится постоянной при эквимолекулярном количестве МФДА (рис. 2, кривая 1).

В присутствии кварца отверждение ДФП сопровождается большим выделением тепла. Следовательно, помимо реакций смолы с отвердителем на поверхности кварца происходят и другие химические реакции. Абсолютные скорости отверждения наполненного и ненаполненного ДФП с возрастанием концентрации МФДА уменьшаются (рис. 3, кривые 3, 4) и становятся постоянными выше эквимолекулярного содержания МФДА (т. е. выше 15,7 вес.ч.). Однако скорость отверждения ДФП в присутствии кварца возрастает по отношению к скорости отверждения ненаполненного ДФП (рис. 3, кривая 2), достигая максимума при 12—13 вес.ч. МФДА. Это наблюдение согласуется с результатами определения изменения плотности, приведенными на рис. 1.

Структуру смолы, отверженной различным количеством МФДА в присутствии кварца, определяли, измеряя плотность композиций при 20° (по толуолу) и при 120° (по вакуумному маслу ВМ-1). По методикам, изложенным в работе [1], измеряли модули упругости при сжатии и коэффициенты Пуассона композиций. С помощью этих данных, а также по результатам дилатометрических исследований рассчитывали модули упругости, коэффициенты термического расширения, доли свободного объема при

температуре стеклования и внутреннее давление для полимерной фазы [3]. Результаты сведены в таблицу и приведены на рис. 4–9.

На рис. 4 представлены зависимости относительной плотности отверженной смолы при 20 и 120° от содержания МФДА. Относи-

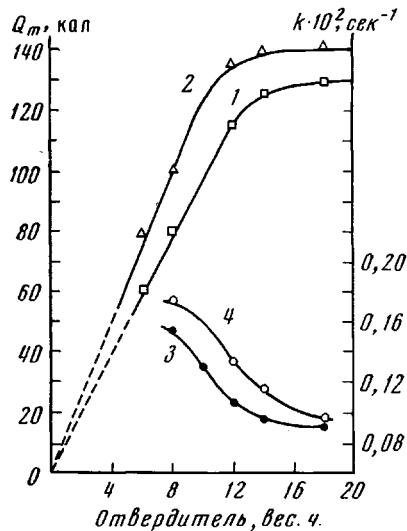


Рис. 2

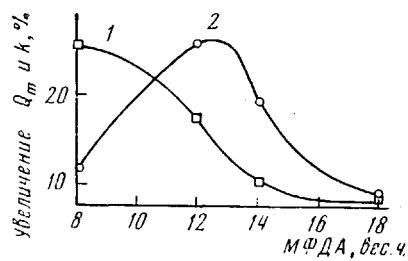


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости суммарной теплоты Q_m , выделяющейся при отверждении по режиму 2 (1, 2), и константы скорости реакции отверждения k (3, 4) от концентрации МФДА: 1, 3 — ненаполненные, 2, 4 — наполненные композиции (0,31 об. ч. кварца)

Рис. 3. Зависимости от концентрации МФДА прироста Q_m (1) и k (2) ДФП в присутствии 0,31 об. ч. кварца по отношению к соответствующим параметрам отверждения ненаполненного ДФП (отверждение по режиму 2)

тельные плотности рассчитывали по формуле $g = (\rho - \rho_0) / \rho_0$, где ρ_0 и ρ — плотности ненаполненного и наполненного связующего. Как видно из рис. 4, даже на низкотемпературной стадии отверждения наблюдается понижение плотности отверженной смолы из ДФП в присутствии кварца. Доотверждение при 120° вызывает более сильное разрыхление связующего

Значения плотности композиций на основе ДФП и ЭД-5 при 20 и 120°

Содержание МФДА или ЭД-5, вес. ч.	Связующее	Плотность, г/см ³									
		20°								120°	
		режим 1		режим 2		стадия А режима 1		режим 1		режим 2	
		н *	н. к **	н	н. к	н	н. к	н	н. к	н	н. к
8	ДФП	1,2141	1,2190	1,2185	1,2133	1,2201	1,2277	1,1824	1,1778	1,1804	1,1651
	ЭД-5	1,1952	1,2031	1,2005	1,1975						
12	ДФП	1,2283	1,2105	1,2308	1,2080	1,2477	1,2446	1,1907	1,1665	1,1800	1,1527
	ЭД-5	1,190	1,1650	1,193	1,1664						
14	ДФП	1,219	1,2076	1,2206	1,2100	1,2413	1,2351	1,1805	1,1640	1,1773	1,1592
	ЭД-5	1,183	1,1830	1,1896	1,1854						
18	ДФП	1,2110	1,2145	1,2110	1,2135	1,2222	1,2259	1,1800	1,1692	1,1800	1,1686
	ЭД-5	1,196	1,1962	1,1908	1,1869						

* н — ненаполненная.

** н. к — наполненная кварцем.

(кривая 2). В случае отверждения без предварительной низкотемпературной стадии плотность связующего понижается наиболее резко. Минимального значения плотность достигает при отверждении ДФП 12–14 вес.ч. МФДА, т. е. когда скорость отверждения максимальна (рис. 1, 3).

В работе [3] было показано, что после введения наполнителя в эпоксидные смолы некоторое время наблюдается резкое понижение плотности, затем восстановление и возрастание вплоть до установления равновесного

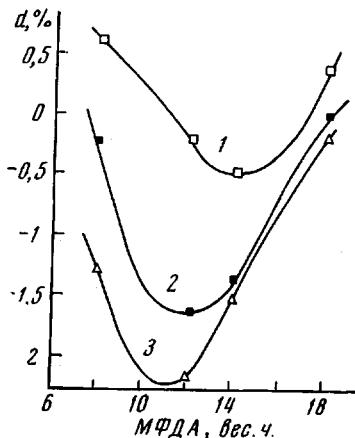


Рис. 4

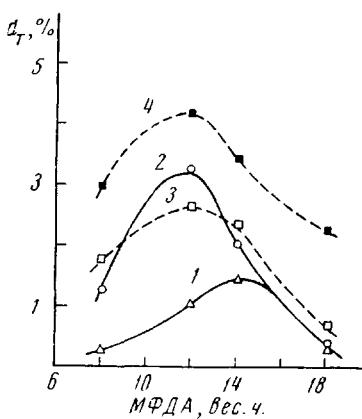


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость от концентрации МФДА относительной плотности ДФП d , находящегося в композиции с 0,31 об. ч. кварца:
1 — 20°, отверждение по стадии А режима 1; 2 — 120°, отверждение по стадии Б режима 1; 3 — 120°, отверждение по режиму 2

Рис. 5. Зависимости относительного температурного изменения плотности d_t отверженного ненаполненного (1 и 2) и находящегося в композиции с кварцем (3 и 4) ДФП от содержания МФДА: 1, 3 — режим 1, 2, 4 — режим 2

состояния. В связи с этим можно предполагать, что с возрастанием скорости отверждения ДФП фиксируется все менее равновесное и более разрыхленное расположение его молекул у поверхности кварца.

Очевидно структура связующего, находящегося в сфере влияния поверхности наполнителя, формируется не только в процессе отверждения, но и при охлаждении отверженных связующих. В нашем случае образцы после отверждения (или доотверждения) их при 120° охлаждали до комнатной температуры на воздухе. Это могло привести к «замораживанию» структуры, характерной для более высоких температур [11]. Действительно, согласно таблице, плотность при 20° отверженного при комнатной температуре ненаполненного ДФП выше плотности ДФП, отверженного при 120°, несмотря на то, что в последнем случае смола отверждена полнее. Поскольку эффект «замораживания» должен по-разному проявляться для связующих с различной гибкостью эффективных цепей полимерной сетки, количественная оценка этого эффекта в случае той же смолы, отверженной в присутствии кварца, должна дать дополнительную информацию о строении межфазных слоев. С этой целью были построены зависимости относительных температурных изменений плотности от концентрации МФДА (рис. 5) для ненаполненного и наполненного кварцем ДФП, отверженного по режимам 1 и 2. Относительные температурные изменения плотности рассчитывали по формуле

$$g_t = [(\rho_{20} - \rho_{120}) / \rho_{20}] \cdot 100, \%$$

где ρ_{20} и ρ_{120} — плотности связующего соответственно при 20 и 120°.

Из анализа кривых рис. 5 следует, что отверженный по режимам 1 и 2 в присутствии 12–14 вес.ч. МФДА ненаполненный ДФП достигает максимальной степени уплотнения при охлаждении, причем при отверждении по режиму 2 плотность при охлаждении увеличивается в большей степени, чем при отверждении по режиму 1. В присутствии кварца зависимости g_t от содержания МФДА не меняются, но кривые располагаются выше. Максимум значения g_t совпадает с минимумом значений абсолютных плотностей и максимумом значений свободного объема при 120°.

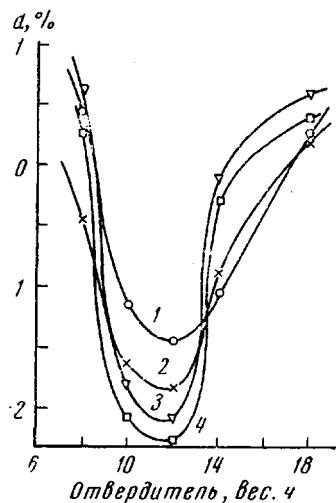


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости относительной плотности при 20° ДФП (1, 2) и ЭД-5 (3, 4), находящихся в композиции с 0,31 об. ч. кварца, от содержания отвердителя (МФДА и ПЭПА): 1, 3 — режим 1, 2, 4 — режим 2

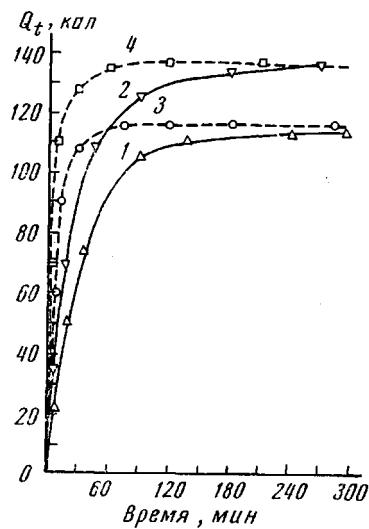


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости суммарной теплоты Q_t , выделяющейся при отверждении 12 вес. ч. отвердителя по режиму 2, композиций на основе ДФП (1, 2) и ЭД-5 (3, 4): 1, 3 — ненаполненные, 2, 4 — наполненные композиции (0,31 об. ч. кварца)

Таким образом, при 120° полимер из ДФП, отверженный 12–14 вес.ч. МФДА (в условиях, когда скорости реакций отверждения максимальны) в присутствии кварца, имеет наибольший свободный объем. Это облегчает подвижность эффективных цепей молекулярной сетки, а следовательно, способствует большей степени уплотнения по мере понижения температуры [12]. Даже около поверхности кварца стерические препятствия при столь высоких значениях свободного объема не оказывают, видимо, заметных препятствий. Поэтому большая степень уплотнения наполненного ДФП по сравнению с ненаполненным может быть следствием физических контактов между полимерной сеткой и поверхностью кварца, образование которых облегчается большей подвижностью эффективных цепей.

Несмотря на то, что при отверждении 12 вес.ч. МФДА достигается максимальная степень уплотнения при охлаждении композиций от 120° до нормальной температуры, связующее около поверхности кварца находится в наиболее разрыхленном состоянии (рис. 6). По-видимому, с охлаждением и появлением физических контактов между связующим и поверхностью кварца при температуре стеклования в пограничных слоях фиксируется менее подвижная, более жесткая, но и менее плотно упакованная полимерная сетка по сравнению с полимерной сеткой, находящейся вне влияния наполнителя. В еще большей степени такое явление должно наблюдаться для наполненного ДФП при отверждении его с высокими скоростями. В стеклообразном состоянии свободный объем в полимере изменяется

няется в зависимости от температуры в гораздо меньшей степени, чем в высокоэластичном. Поэтому при 20° полимерная сетка из ДФП в межфазных слоях остается такой же, как и при температуре стеклования, т. е. менее плотно упакованной, более жесткой и менее подвижной, чем в объеме.

Аналогичная закономерность наблюдается и при отверждении смолы ЭД-5 с помощью ПЭПА (рис. 6, кривые 3, 4). Однако по сравнению с полимером из ДФП минимум плотности отверженной в присутствии кварца

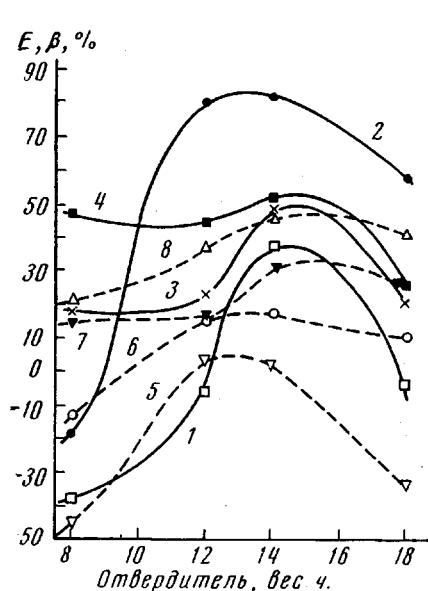


Рис. 8

Рис. 8. Относительные изменения модулей упругости E и коэффициентов объемного термического расширения β ниже температуры стеклования для связующих, находящихся в композиции с 0,31 об. ч. кварца, в зависимости от содержания отвердителя. 1—4 — связующее на основе ЭД-5, отвердитель ПЭПА; 5—8 — связующее на основе ДФП, отвердитель МФДА:

1, 2, 5, 6 — E ; режим 1 (1, 5) и 2 (2, 6); 3, 4, 7, 8 — β ; режим 1 (3, 7) и 2 (4, 8)

Рис. 9. Относительные изменения внутреннего давления Δp и температуры стеклования T_c связующих в зависимости от содержания отвердителя:
1—4 — ЭД-5; 5—8 — ДФП; 1, 2, 5, 6 — Δp , режим 1 (1, 5) и 2 (2, 6); 3, 4, 7, 8 — T_c , режим 1 (3, 7) и 2 (4, 8)

ЭД-5 независимо от режимов отверждения понижается в большей степени при использовании для отверждения 9—13 вес.ч. ПЭПА. Поскольку отверждение ЭД-5 указанным количеством ПЭПА протекает с более высокой скоростью, чем отверждение ДФП действием 12 вес.ч. МФДА (см. результаты сопоставления теплот реакции отверждения при 120°, рис. 7), то около поверхности кварца фиксируется менее равновесное и, следовательно, менее упорядоченное взаимное расположение молекул ЭД-5, чем молекул ДФП.

Как следует из зависимостей, приведенных на рис. 8, модули упругости и коэффициенты термического расширения связующих из ДФП, отверженного 14 вес.ч. МФДА, и ЭД-5, отверженной 10 вес.ч. ПЭПА в присутствии кварца, в наибольшей степени превышают те же показатели связующих, отверженных без наполнителя, особенно если реакция проходила по режиму 2. В случае ЭД-5 возрастание модуля упругости и коэффициентов термического расширения при отверждении в присутствии кварца по сравнению с отверждением без наполнителя проявляется более

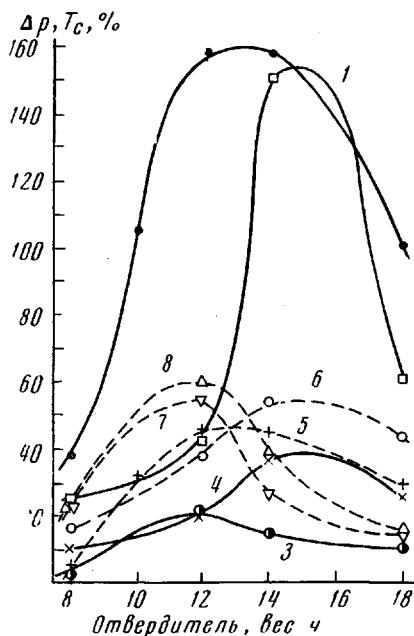


Рис. 9

резко, чем в случае ДФП. Аналогичные данные получены и при определении внутренних давлений и температур стеклования (рис. 9). Однако в случае ДФП увеличение внутреннего давления в большей мере, чем для ЭД-5, оказывает влияние на возрастание T_c . Выше температуры стеклования доля свободного объема и коэффициент термического расширения связующих из ДФП и ЭД-5, полученных отверждением в присутствии кварца, поникаются с увеличением концентрации отвердителя, но абсолютные значения этих параметров превышают значения тех же параметров для ДФП и ЭД-5, отверженных без наполнителя. По-видимому, при повышенных температурах эффективные цепи полимерной сетки, становясь более гибкими, создают большее число физических узлов во время охлаждения. Это сопровождается уменьшением объема и возрастанием жесткости сетки, что приводит к повышению T_c . Ниже температуры стеклования физические узлы продолжают возникать, хотя и менее интенсивно, чем в высокоэластической области, поэтому продолжают возрастать модуль упругости, коэффициент термического расширения и внутреннее давление.

Выводы

1. В присутствии кварца скорость отверждения эпоксидных смол возрастает и особенно резко в случае, когда концентрация отвердителя на 30–36 % меньше эквимолекулярной.
2. При концентрациях отвердителя, соответствующих максимальному приросту скорости отверждения в смоле, в присутствии кварца наблюдается максимальное понижение плотности и возрастание температуры стеклования, модуля упругости и коэффициентов термического расширения.

Поступила в редакцию
21 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, А. Р. Бельник, Механика полимеров, 1969, 1018.
2. А. М. Пойманов, Е. Б. Тростянская, Е. Ф. Носов, А. Р. Бельник, Механика полимеров, 1970, 54.
3. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, Высокомолек. соед., А15, 612, 1973.
4. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А12, 1340, 1970.
5. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Механика полимеров, 1967, 507.
6. Л. И. Зотов, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1969, № 9, 68.
7. J. P. Bell, J. Polymer Sci., 6, A-2, 417, 1970.
8. C. H. Klute, W. Viehmeyer, J. Appl. Polymer Sci., 5, 86, 1961.
9. А. Д. Савельева, В. В. Жарков, Пласт. массы, 1969, № 6, 64.
10. R. Jenkins, L. Karre, J. Appl. Polymer Sci., 10, 303, 1966.
11. V. W. Fisch, W. Hofmann, R. Schmidt, Chimia, 22, 226, 1968.
12. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPOXY RESINS CURED BY AMINES IN THE PRESENCE OF A FILLER *E. B. Trostyanskaya, A. M. Poimanov, E. F. Nosov*

Summary

The curing process of quartz-filled diphenylolpropane diglycidyl ether and epoxy resin ED-5 has been studied by hydrostatic and calorimetric methods. The physico-mechanical properties of these epoxy resins have been investigated as affected by the amount of curing agent (metaphenylenediamine and polyethylenepolyamine) and the curing conditions. It has been found that the curing of epoxy resins in the presence of quartz occurs at a maximum rate at the curing agent content less than equimolecular. The dependence of the physico-mechanical properties of filled epoxy resins on the amount of curing agent and the curing conditions is determined by the packing of molecules on the filler surface which occurs simultaneously with curing and upon transition of the material from high-elastic to glassy state.