

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1975

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЩЕГО

*E. M. Филянов, E. M. Бляхман, T. B. Красникова,
O. Г. Тараканов, E. B. Петриленкова*

Рассмотрено влияние большого содержания активного разбавителя марки ЭТФ-10 на механические свойства отверженного связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-16. Показано, что использование данного разбавителя позволяет получать низковязкие связующие без существенного понижения механических характеристик в отверженном состоянии. Необходимым для этого условием является участие разбавителя в реакциях отверждения. Объяснение полученных данных проведено с использованием представлений теории свободного объема.

Использование эпоксидных смол в качестве связующих композиционных материалов, создание которых является перспективной областью материаловедения, затруднено в ряде случаев их высокой вязкостью. Известно, что введение нереакционноспособных разбавителей в количестве 10–15 вес. ч. понижает прочность связующих, причем при дальнейшем увеличении содержания разбавителя наблюдается пропорциональное уменьшение прочности отверженного продукта. Такого рода разбавителям присущи и другие недостатки [1, 2].

Большой интерес представляет использование реакционноспособных или активных разбавителей-модификаторов, которые помимо эффективного понижения вязкости участвуют в реакциях отверждения и образования структуры отверженного связующего [1–3]. Необходимость изучения таких разбавителей обусловлена как задачами практического значения, так и крайне скучными сведениями о влиянии модификаторов на структуру и свойства эпоксидных полимеров [4].

Исследовали эпоксидную смолу ЭД-16, имеющую при температуре 60° вязкость 3000 *спуаз*. В качестве активного разбавителя-модификатора использована смола ЭТФ-10 [5] – смесь алифатической эпоксидной смолы ЭЭТ-1 (полученной конденсацией эпихлоргидрина с этриолом) и ЭФГ (продукта конденсации фенола с эпихлоргидрином). Вязкость разбавителя при 60° составляла 13–15 *спуаз*. Смесь смолы и разбавителя при различных его содержаниях отверждали олигоамидом Л-19. Диаграммы сжатия образцов связующих снимали на универсальной испытательной машине «Zwick» при скорости деформирования 3 *мм/мин*. Термомеханические кривые снимали при постоянном напряжении сжатия 16 *кГ/см²* и скорости нагревания образца 1 *град/мин*. Вязкость связующих определяли на реовискозиметре Rheotest-RV. Термограммы отверждения снимали методом ДТА при скорости нагревания реакционной ячейки 3,5 *град/мин*. При дилатометрических измерениях определяли равновесную деформацию теплового расширения на образцах диаметром 16 *мм* и длиной 60 *мм*. Удлинение образца определяли индикатором с ценой деления шкалы 0,001 *мм*.

Целесообразно кратко отметить влияние разбавителя на свойства, имеющие решающее значение при переработке связующих. Из представленных на рис. 1 (кривая 1) данных видно, что использование разбавителя ЭТФ-10 обеспечивает весьма эффективное понижение вязкости. Оценка жизнеспособности композиций измерением нарастания вязкости показала, что по-

мере увеличения содержания разбавителя до 50 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы время гелеобразования увеличивается от 15 до 50 мин.

Перейдем к рассмотрению основного вопроса работы. Экспериментальные данные показывают (рис. 1, кривая 2), что увеличение содержания разбавителя приводит к весьма незначительному понижению прочности отверженного связующего (за характеристику прочности принят предел вынужденной эластичности $\sigma_{v.e}$, а не прочность при разрушении, что обусловлено большим различием в величине деформаций, соответствующим

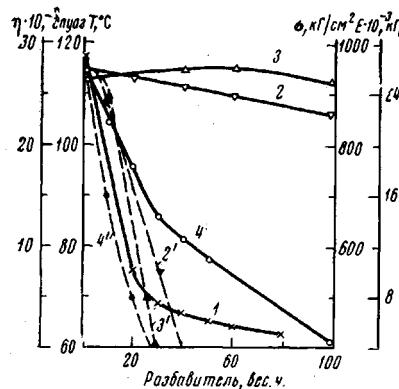


Рис. 1

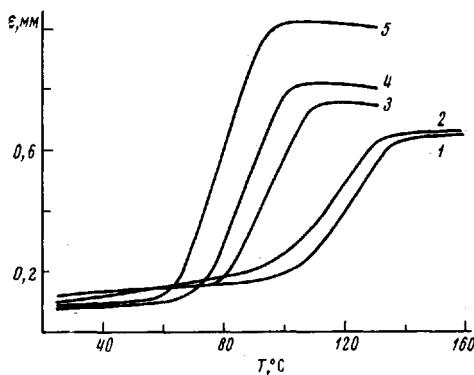


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости исходных композиций при 60° (1), предела вынужденной эластичности (2, 2'), модуля упругости (3, 3') и температуры стеклования (4, 4') отверженных связующих от содержания разбавителя (на 100 вес. ч. смолы, здесь и на рис. 2-4): 1-4 — ЭТФ-10, 2'-4' — дибутилфталат

Рис. 2. Термомеханические кривые отверждения связующего при содержании разбавителя 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4) и 100 вес. ч. (5) на 100 вес. ч. смолы

этим характеристикам). Весьма существенным является тот факт, что при увеличении содержания разбавителя в смоле до весового соотношения 1 : 1 понижение $\sigma_{v.e}$ составляет всего лишь 10 %. Модуль упругости при сжатии незначительно увеличивается с ростом содержания разбавителя до некоторого значения (рис. 1, кривая 3).

Анализ термомеханических кривых связующих, содержащих различное количество разбавителя (рис. 2), показывает, что до определенного содержания последнего наблюдается линейное понижение температуры стеклования T_c (рис. 1, кривая 4). Учитывая характер модификации системы и наблюдаемое в результате уменьшение T_c , можно предположить, что разбавитель оказывает пластифицирующее действие. Вместе с тем хорошо известно, что отличительным признаком пластификации является не только понижение T_c , но и механических характеристик. Наши данные показывают, что имеется противоположное изменение T_c и механических характеристик. Известный в литературе эффект аномального влияния малых добавок различных веществ на механические свойства полимеров был объяснен явлением «антипластификации» как результат влияния нескольких эффектов [6, 7]. Критический и углубленный анализ данного явления дан в работе [8]. Объясняя эффект на молекулярном уровне, автор [8] отмечает, что введение добавок может приводить к усилению межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии. Вместе с тем вполне очевидно, что механизм указанного эффекта должен быть различным для случая неактивной и химически взаимодействующей с полимером добавки.

Нам представляется, что объяснение наблюданного характера изменения свойств полимера при введении в него добавки необходимо производить с учетом характера взаимодействия ее с полимером, равно как с учетом структуры добавки и образующегося полимера. Об участии разбавителя

в реакциях образования полимера судили по термограммам отверждения. Приведенные на рис. 3 данные не оставляют сомнений об участии разбавителя в реакциях отверждения, а следовательно, и изменении химического строения модифицированного разбавителем полимера. Существенным отличием структуры сетки является присутствие в ней гибких звеньев разбавителя [5].

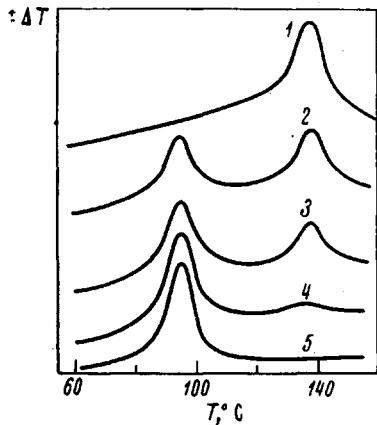


Рис. 3

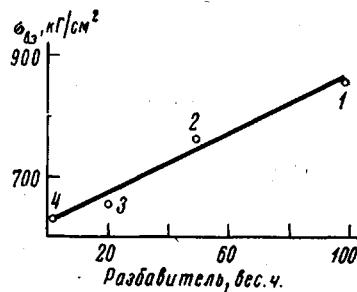


Рис. 4

Рис. 3. Термограммы отверждения эпоксидного связующего при содержании разбавителя 0 (1), 30 (2), 50 (3) и 100 вес. ч. (4), 5 — чистый разбавитель

Рис. 4. Зависимость предела вынужденной эластичности связующего от содержания разбавителя, измеренного при приведенной температуре $T = T_c - 50^\circ$; температура измерения 10 (1), 25 (2), 40 (3), 60° (4)

Изменение гибкости цепей может оказывать существенное влияние на формирование физической структуры полимера, влияние которой на механические свойства является общепризнанным. Одним из параметров структуры, определяющим эффективность межмолекулярного взаимодействия, является плотность упаковки структурных единиц и связанный с ней так называемый свободный объем. Развитие представлений о постоянстве относительного свободного объема f_c различных полимеров при температуре стекловидования [9] показало, что полимеры с гибкими молекулярными цепями имеют меньшее значение f_c , чем полимеры с жесткими цепями [10, 11]. В случае сплошных полимеров величина объема, который не могут заполнить сегменты макромолекул, зависит от густоты сетки и гибкости цепей и возрастает с ростом их жесткости [12].

Введение в структуру образующейся сетки гибких звеньев разбавителя-модификатора является, очевидно, в нашем случае фактором, обусловливающим рост гибкости цепей и способствующим их более плотной упаковке при переходе из высокоэластического в стеклообразное состояние в процессе отверждения. Для оценки плотности упаковки макрочепей сеток исходной и модифицированной смолы мы воспользовались определением постоянной K_1 в уравнении Симхи — Бойера [13], связывающей T_c и разность коэффициентов термического расширения $\Delta\alpha$ при $T > T_c$ и $T < T_c$:

$$\Delta\alpha T_c = K_1 = 0,113 \quad (1)$$

Результаты дилатометрических измерений показали некоторую тенденцию к понижению K_1 по мере роста содержания разбавителя. Среднее значение K_1 при этом составило $0,10 \pm 0,01$. Отметим, что условия отверждения смол при этом были одинаковыми, так как различия в значениях K_1 могут быть результатом различной скорости охлаждения образцов [14]. Определение константы Симхи — Бойера для широкого ряда эпоксидных полимеров, отличающихся плотностью сетки и жесткостью ее звеньев, показало [15], что значение K_1 может существенно отличаться от значения, определяемого уравнением (1).

Таким образом, результаты исследований различных авторов показывают, что доля свободного объема теплового расширения, определяемая уравнением (1), может существенно различаться, как и связанные с ней [14] доли свободного флюктуационного объема при T_c [10, 11, 16]. Весьма важным при этом является тот факт, что между плотностью упаковки цепей и механическими характеристиками полимеров на основе эпоксидных смол существует определенная корреляция [15].

На основании изложенных выше сведений можно предположить, что более плотная упаковка цепей при введении разбавителя и обуславливает наблюдаемый характер изменения механических свойств отверженных связующих. Здесь необходимо отметить, что сопоставление свойств полимеров, содержащих различное количество разбавителя, при произвольной температуре является не очень корректным [8]. Чтобы устранить различие в подвижности сеток исходной и модифицированной смолы, обусловленное существенно отличающейся разностью между T_c и температурой испытания для этих систем, была получена зависимость $\sigma_{v,\circ}$ от содержания разбавителя при приведенной температуре $T=T_c - 50^\circ$ (рис. 4). Полученные данные свидетельствуют, что при указанных условиях наблюдается заметный рост $\sigma_{v,\circ}$ по мере увеличения содержания разбавителя. Очевидно, эффект увеличения плотности упаковки и межмолекулярного взаимодействия оказывает превалирующее влияние по сравнению с понижением жесткости цепей, что и обуславливает рост $\sigma_{v,\circ}$ с увеличением количества разбавителя.

Следует также отметить, что предлагаемое объяснение изменения свойств связующего при введении разбавителя предполагает большое влияние межмолекулярных сил на механические свойства полимера. Такое предположение оправдано современными представлениями о прочности полимеров, учитывающими важную роль межмолекулярных связей физической природы [17]. Понижение T_c при введении разбавителя связано с увеличением подвижности сетки, так как даже при одной и той же плотности упаковки фактический свободный объем, необходимый для проявления подвижности, определяется характером движений сегментов и их размером, который понижается с увеличением гибкости макроцепей.

Результаты работы позволяют сделать вывод, что при объяснении характера изменения свойств полимеров при введении в них химически взаимодействующих добавок, следует рассматривать свойства нового, модифицированного полимера, а не «антипластифицированного», как это делается в работе [18]. Такой подход отвечает как соотношению компонентов, так и механизму явлений, обуславливающих изменение свойств. Авторы работы [18] при объяснении свойств антипластифицированных эпоксидных смол отмечают, что химическое взаимодействие разбавителя со смолой-матрицей не является определяющим фактором проявления антипластификации. По нашему мнению, участие разбавителя в реакциях отверждения играет основную роль при получении низковязких связующих (их модификацией) без существенного снижения механических свойств. При этом решающим фактором является следствие такого взаимодействия — структура образующегося полимера, что, в свою очередь, предопределяет важную роль структуры разбавителя-модификатора. Определяющая роль взаимодействия особенно ярко видна при сравнении свойств смолы, модифицированной активным и неактивным (дигидрилфталат) разбавителями при значительном их содержании (в работе [18] рассмотрены свойства смол при максимальном содержании добавок 18,7%). Сравнение представленных такого рода данных на рис. 1 (кривые 2—4 и 2'—4') подтверждает вывод настоящей работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
2 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973, стр. 153.
2. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, «Наука», 1966, стр. 118.
3. Е. М. Бляхман, Л. В. Скрылова, А. Г. Позамантир, Ш. М. Розентуллер, Эпоксидные смолы на основе многоатомных спиртов и их применение, ЛДНТП, 1965, стр. 29.
4. Р. М. Кессених, Л. А. Коршунова, А. В. Петров, Высокомолек. соед., A14, 416, 1972.

5. Авт. свид. 193055, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 6, 93.
 6. W. Jackson, J. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 211, 1967.
 7. W. Jackson, J. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 227, 1967.
 8. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 128.
 9. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
 10. G. Kanig, Kolloid-Z. und. Z. für Polymere, 233, 829, 1969.
 11. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A15, 1517, 1973.
 12. A. Shimazaki, J. Polymer Sci., C, 555, 1968.
 13. R. E. Boyer, R. Simha, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
 14. Д. С. Сандитов, Г. М. Баргенев, Ж. физ. химии, 46, 2211, 1972.
 15. Е. М. Бляхман, Диссертация, 1972.
 16. Д. С. Сандитов, Д. Б. Доржиев, Ж. П. Балданов, Ж. физ. химии, 47, 2990, 1973.
 17. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 247.
 18. H. Naoaki, R. Yamauchi, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2173, 1973.
-