

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII.

№ 4

1975

УДК 541.64:539.3

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ РАЗРУШЕНИЯ ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

П. Г. Бабаевский, Е. Б. Тростянская

Исследовано влияние длины и гибкости цепи диамина на поверхностную энергию разрушения, жесткость и статическую прочность отверженной эпоксидной смолы. Показано, что повышенные значения поверхностной энергии разрушения при нормальной температуре отверженной эпоксидной смолы связаны с остаточной подвижностью оксиэфирных звеньев. Увеличение длины и гибкости звена диамина сопровождается пластифицирующим эффектом — некоторым возрастанием поверхностной энергии и резким понижением жесткости и теплостойкости. Показана возможность повышения поверхностной энергии разрушения густосетчатых полимеров без резкого снижения жесткости и теплостойкости формированием сетчатого блок-сополимера с низкомолекулярным эластомером, выделяющимся в виде тонкодиспергированной эластичной фазы.

Поверхностная энергия разрушения полимеров характеризует работу, которую необходимо затратить на образование двух новых поверхностей, т. е. характеризует устойчивость полимеров к образованию и росту трещин в процессе разрушения. Экспериментально определяемая удельная эффективная поверхностная энергия разрушения аморфных полимеров в стеклообразном состоянии (например, полистирола, ПММА) как работа образования единицы новой поверхности при росте трещины лежит в интервале $10^5 - 10^6 \text{ эрг}/\text{см}^2$ и значительно превышает теоретически рассчитанную ($\sim 500 \text{ эрг}/\text{см}^2$) энергию разрушения всех связей в полимере в плоскости разрыва [1, 2]. Такое резкое различие значений теоретической и экспериментальной удельной поверхностной энергии разрушения стеклообразных полимеров обусловлено затратами энергии не только на преодоление когезионных сил, но и главным образом на пластические деформации полимеров в вершине растущей трещины [1] или на рост трещин по механизму «трещин серебра», когда в деформирование и разрушение вовлекается большой объем полимера вблизи вершины растущей трещины [3—5]. Таким образом, проявление подвижности отдельных участков цепей полимера в стеклообразном состоянии, способствующее развитию локальных пластических (вынужденно-эластических) деформаций, будет сопровождаться увеличением работы, затрачиваемой на рост трещин, и следовательно, возрастанием эффективной поверхностной энергии полимера. Высокой удельной поверхностной энергией разрушения и связанный с ней высокой ударной прочностью в стеклообразном состоянии отличаются липейные полимеры, в которых ниже T_c наблюдается заметный вторичный переход в стеклообразном состоянии (T_c'), связанный с проявлением локальной подвижности отдельных участков основной цепи полимера [6, 7]. Ярким примером этого является поликарбонат, в котором наряду с T_c в области $140 - 150^\circ$ наблюдается резко выраженный вторичный переход при $-95 - -100^\circ$ [6].

Однако увеличение возможности проявления пластических деформаций в линейных стеклообразных полимерах за счет структурного пластифицирования путем введения гибких звеньев, статистически распределенных в полимерных цепях, обычно сопровождается резким понижением T_c с потерей важнейших конструкционных свойств — жесткости и теплостойкости. Рост эффективной поверхностной энергии и ударной прочности стеклообразных полимеров без резко выраженного понижения T_c применительно к линейным полимерам достигается сочетанием жесткой стеклообразной матрицы и тонкодиспергированной в ней эластичной фазы [8]. Необходимыми условиями повышения эффективной поверхностной энергии в таких системах являются высокая прочность эластичной фазы, химическая связь эластичной фазы с жесткой матрицей и оптимальный размер частиц эластичной фазы. На практике наилучшие результаты достигаются созданием блок-привитых сополимеров, состоящих из химически связанных жестких и эластичных блоков цепей, способных проявлять свои индивидуальные свойства в результате разделения фаз — эластичные цепи образуют дискретную фазу в непрерывной матрице жесткоцепного полимера с химическими связями между фазами.

В сетчатых и особенно густосетчатых полимерах в стеклообразном состоянии возможность пластических деформаций в вершине растущей трещины понижена вследствие дополнительных ограничений, накладываемых на подвижность участков цепей химическими узлами. Это обуславливает более низкие значения эффективной поверхностной энергии сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии по сравнению с линейными полимерами [9]. Введение в структуру сетчатого полимера гибких цепей наряду с жесткими, очевидно, будет способствовать повышению локальных пластических деформаций, а следовательно, и эффективной поверхностной энергии. Однако аналогично структурному пластифицированию линейных полимеров введение в полимерную сетьку отдельных звеньев повышенной гибкости сопровождается резким понижением T_g с потерей жесткости и теплостойкости. Поэтому наибольшей эффективности в повышении поверхностной энергии разрушения без катастрофического понижения жесткости и теплостойкости можно достичь путем получения сетчатых блок-привитых сополимеров, состоящих из жесткоцепной полимерной сетки, к которой химически присоединены эластичные блоки, наделенные сегментальной подвижностью и способностью выделяться в тонкодиспергированную фазу [10]. При этом следует ожидать значительного возрастания эффективной поверхностной энергии без заметного понижения T_g жесткой матрицы.

С точки зрения выявления факторов, определяющих эффективную поверхностьную энергию сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии, и нахождения оптимального соотношения между их эффективной поверхностью энергией и жесткостью и теплостойкостью наиболее удобны отверженные эпоксидные смолы, позволяющие в широких пределах регулировать природу и соотношение жестких и гибких звеньев. В настоящей работе исследовано влияние длины и гибкости цепи диамина на эффективную поверхностьную энергию, жесткость, теплостойкость и статическую прочность отверженной им эпоксидной смолы и изучена возможность повышения эффективной поверхностной энергии без резкого понижения жесткости и теплостойкости получением блок-сополимеров эпоксидной смолы с низкомолекулярным каучуком — сополимером бутадиена и акрилонитрила с карбоксильными группами в концевых звеньях.

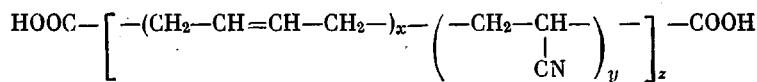
В работе была использована эпоксидная смола на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина (смола ЭПОН-828, вязкость при 25° 150 пуз., эпоксидный эквивалентный вес — 185) [11]. В табл. 1 приведены характеристики диаминов, использованных в качестве отвердителей эпоксидной смолы, и режимы отверждения.

Диамины вводили в количестве, эквивалентном содержанию эпоксигрупп в смоле. После смешения эпоксидной смолы и расплава диамина при соответствующей температуре (табл. 1) смесь тщательно вакуумировали, заливали в форму, состоящую из двух листов полированного стекла, обработанных антиадгезивом и скрепленных зажимами через резиновую прокладку, и отверждали по выбранному режиму с медленным нагреванием и охлаждением. Окончательное отверждение смолы проводили при температуре, превышающей температуру стеклования, предельно отверженной смолы, поскольку только в этом случае достигается полное отверждение [12]. Получали плиты размером 250×250×6 мм. Основные трудности получения плит были связаны с экзотермическим эффектом процесса отверждения, особенно в случае алифатических диаминов. Избежать перегрева удавалось охлаждением формы проточной водой на начальной стадии отверждения.

Таблица 1
Диамины и условия отверждения эпоксидной смолы

Диамин	$T_{пл}$, °C	Количество вес. ч. вводимого в смолу диамина на 100 вес. ч. смолы	Температура совмещения отвердителя со смолой, °C	Температура отверждения, °C	
				начальное отверждение в течение 24 час.	окончательное отверждение в течение 6 час.
<i>m</i> -Фенилендиамин (ФДА)	62—64	14,5	70	70	160
Диаминодифенилметан (ДДМ)	91—92	26,0	100	70	200
Этилендиамин (ЭДА)	—	7,5	25	25	150
Гексаметилендиамин (ГМДА)	42	17,0	25	25	150

В качестве эластомера, способного участвовать в отверждении эпоксидной смолы с образованием в структуре сетчатого полимера эластичных блоков, использовали со-полимер бутадиена с акрилонитрилом (АН), содержащий карбоксильные группы в концевых звеньях — жидкий каучук типа СТВН [13]



$M = 4700$ ($x=5, y=1, z=15$) и содержанием АН 18,2% и карбоксильных групп 1,8%. Композиции на основе эпоксидной смолы и жидкого каучука в весовом соотношении

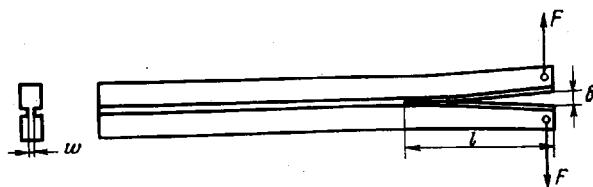


Рис. 1. Образец для определения работы образования новой поверхности при раскалывании

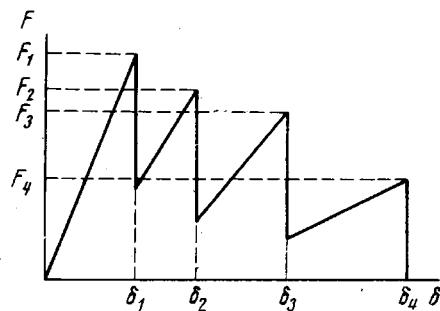


Рис. 2. Схематическое изображение экспериментальной кривой раскалывания образца при определении работы образования новой поверхности

10:1 получали растворением каучука в смоле при 80—100° до образования прозрачного раствора. После тщательного вакуумирования при этой температуре в раствор осторожно добавляли отвердитель (при использовании ЭДА и ГМДА раствор перед добавлением отвердителя охлаждали до 30—40°) и без дополнительного вакуумирования заливали в форму, где тщательно охлаждали до гелеобразования во избежание перегрева вследствие экзотермического эффекта. Режим отверждения был аналогичен отверждению композиции без каучука.

Из плит на основе отверженных эпоксидных композиций готовили образцы для снятия механических характеристик — эффективной поверхностной энергии γ , модуля упругости E , разрушающего напряжения σ_p и относительного удлинения при разрыве ε_p .

Эффективную поверхностную энергию определяли методом раскалывания, разработанным Берри [14] и усовершенствованным Браутманом и Мак-Гарри [2].

На разрывной машине Истрон с постоянной скоростью (0,5 мм/мин) раскалывали специальный образец (рис. 1). Во всех исследованных случаях раскалывание образца происходило ступенчато — усилие нарастало без роста трещины до какого-то определенного значения, и затем трещина практически мгновенно прорастала на определенную длину (рис. 2). Так повторялось многократно до полного раскалывания образца. Работа образования новой поверхности при раскалывании, характеризующая эффективную поверхностную энергию, связана с максимальным усилием, при котором начинается прорастание трещины F , отклонением концов образца в местах приложения нагрузки δ , длиной трещины l и ее шириной w следующим уравнением:

$$F\delta/w = 4\gamma l/k,$$

где k — экспериментальная константа образца; $k=3$ для образца с идеальной упругостью и обычно <3 для реальных образцов. Значение k находили для каждого образца при многоступенчатом росте трещины графически как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg F/\delta - \lg l$. При определении γ результаты эксперимента для

одного образца усредняли графически в координатах $F\delta/w - l$ и тангенс угла наклона полученной прямой давал значение $4\gamma/k$, откуда γ рассчитывали по найденному радиусу k . Первые и последние значения F отбрасывали; γ определяли в интервале температур от комнатной до -60° .

E , σ_p и ε_p определяли по экспериментальным кривым «нагрузка — деформация», снятых на разрывной машине Инстрон с использованием стандартных образцов (ASTM D638-58T). Средние значения γ , E , σ_p , ε_p (не менее пяти образцов) эпоксидной смолы, отверженной различными диаминами, и композиций эпоксидной смолы с жидким каучуком приведены в табл. 2 и 3, а температурная зависимость γ — на рис. 3. С поверхности раскола образцов при определении γ получали микрофотографии в растровом электронном микроскопе после напыления тонкого слоя золота на стеклообразованную поверхность (рис. 4).

Были исследованы также температурные переходы в эпоксидной смоле, отверженной различными диаминами, и в отверженных композициях эпоксидная смола — жидкий каучук в интервале температур -170 — 200° по изменению относительной жесткости и показателя механических потерь (рис. 5). Температурную зависимость относительной жесткости и показателя механических потерь определяли с помощью крутильного маятника с записью кривой затухающих колебаний [15]. Образцами для исследований служили стеклянные нити со строго заданной длиной и количеством элементарных волокон (~ 1000), пропитанные ацетоновыми растворами исследуемых композиций. После сушки в вакууме до постоянного веса образцы отверждали в инертной атмосфере по тому же режиму, что и образцы для механических испытаний. Кривые зависимости динамических механических свойств от температуры получали при скорости нагревания и охлаждения ~ 1 — 2 град/мин. Найденные температуры стеклования и температуры вторичных переходов в стеклообразном состоянии эпоксидной смолы, отверженной различными диаминами, и отверженных композиций эпоксидной смолы — жидкий каучук приведены в табл. 2 и 3.

Величины эффективной поверхностной энергии эпоксидных смол, отверженных диаминами с различной длиной и гибкостью звеньев, сравнительно мало отличаются при нормальной температуре (табл. 2) и во всех случаях более чем на три десятичных порядка превышают теоретически рассчитанную энергию разрушения за счет преодоления когезионных сил, равную ~ 500 эрг/ cm^2 [1]. Аналогично линейным аморфным полимерам в стеклообразном состоянии такое различие экспериментально найденных и теоретически рассчитанных значений поверхностной энергии разрушения отверженных эпоксидных смол обусловлено проявлением пластических или вынужденно-эластических деформаций в вершине растущей трещины. Образующаяся при этом поверхность по площади значительно превосходит площадь поперечного сечения и характерна для нехрупкого разрушения (рис. 4). Возможность проявления локальных пластических деформаций в отверженной эпоксидной смоле, очевидно, связана с сохранением остаточной подвижности звеньев полимерной сетки ниже температуры стеклования. В отверженной диаминами эпоксидной смоле, представляющей собой полимерную сетку, состоящую из звеньев различной жесткости, помимо температуры стеклования, связанной с проявлением общей подвижности цепей сетки, наблюдается заметный переход в области -65 — -60° , не зависящий от типа отвердителя (рис. 5, а). Этот переход связывают с проявлением локальной кооперативной подвижности оксиэфирных звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ полимерной сетки отверженной эпоксидной смолы [16, 17]. Уменьшение γ при температуре, приближающейся к температуре вторичного перехода в стеклообразном состоянии (-65 — -60°) (рис. 3), подтверждает предположение, что отличие эксперимен-

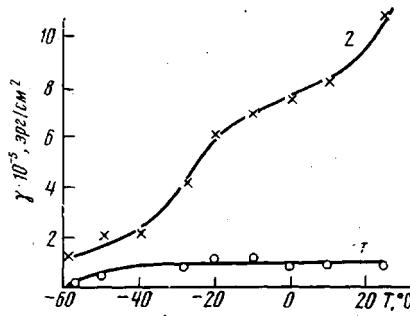


Рис. 3. Температурная зависимость эффективной поверхностной энергии разрушения γ эпоксидной смолы, отверженной ФДА (1), и эпоксидной смолы, модифицированной СТВН и отверженной ФДА и ДМР-30 (2)

Таблица 2

Свойства эпоксидной смолы, отверженной диаминами *

Отвердитель	$\gamma \cdot 10^{-5}$, эрс/см ²	σ_p , кГ/см ²	ϵ_p , %	$E \cdot 10^{-3}$, кГ/см ²	T_c , °C
ФДА	1,0	770	5,7	32	155
ДДМ	2,2	730	6,5	30	185
ЭДА	3,0	625	5,8	30	145
ГМДА	5,15	580	6,7	28	125

* T_c' для всех отвердителей составляла —60—65°.

Таблица 3

Свойства отверженных композиций эпоксидная смола — 10 вес. ч. СТВН

Отвердитель	Количество отвердителя, вес. ч.	$\gamma \cdot 10^{-5}$, эрс/см ²	σ_p , кГ/см ²	ϵ_p , %	$E \cdot 10^{-3}$, кГ/см ²	T_c , °C	T_c' , °C
ФДА	14,5	1,7	360	2,9	23	143	-50
ДДМ	26	1,7	370	3,5	21	170	-50
ЭДА	7,5	4,1	500	4,7	22	130	-45
ГМДА	17	4,8	470	3,6	19	115	-47
ДМР-30 *	3	6,8	570	6,9	30	110	-80
ДМР-30	3	19,8	400	7,2	25	110	-60
ФДА	14,5						
ДМР-30	3	10,7	510	6,9	28	150	-30
ДДМ	26						
ДМР-30	3	12,3	520	7,2	27	180	-38
ЭДА	7,5						
ДМР-30	3	13,2	520	6,7	27	140	-30
ГМДА	17						
ДМР-30	3	20,1	500	7,3	23	120	-30

* Композиция без СТВН.

тально найденной эффективной поверхностной энергии при нормальной температуре связано с проявлением локальных пластических деформаций, обусловленных сохранением подвижности оксиэфирных звеньев в эпоксидной смоле до температуры —65—60°.

Увеличение длины и гибкости звена диамина, как например в случае ГМДА, проявляется в типичном структурно-пластифицирующем эффекте — незначительном возрастании γ и ϵ_p , сопровождающемся падением T_c , E и σ_p (табл. 2).

При введении 10 вес. ч. низкомолекулярного каучука с карбоксильными группами в концевых звеньях на 100 вес. ч. эпоксидной смолы непрозрачность отверженных композиций и микрофотографии поверхности раскола (рис. 4) однозначно свидетельствуют о выделении каучука в тонкодиспергированную отдельную фазу в сетчатом полимере. Температурные зависимости динамических механических свойств отверженных эпоксидных смол, содержащих жидкий каучук, полученные с помощью торзионного маятника (рис. 5, б), также свидетельствуют о выделении каучука в виде отдельной фазы. Пик низкотемпературного перехода (-50°) близко совпадает с T_c чистого СТВН (рис. 5, в, кривые 1, 1'). Низкотемпературный переход в эпоксидной матрице накладывается на пик потери эластичной фазы и дает на нем заметное плечо в области —60—65°.



Рис. 4. Микрофотографии поверхности разрушения эпоксидной смолы, отверженной ЭДА (а), модифицированной СТВН и отверженной ГМДА (б) и ДМР-30 (в)

Однако показатели механических свойств композиций эпоксидной смолы с каучуком, отверженных диаминами (табл. 3), свидетельствуют о том, что выделившийся в виде тонкодиспергированной фазы каучук не связан с жесткой матрицей и обладает низкими механическими свойствами. Это подтверждается точным совпадением T_c эластичной фазы с T_c исходного каучука (рис. 5, б) и разрывом частиц каучука, видимых на поверхности, образованной при росте трещин (рис. 4). Вследствие этого при использовании в качестве отвердителей диаминов, особенно ароматических, введение низкомолекулярного каучука сопровождается уменьшением γ , E , σ_p , ε_p .

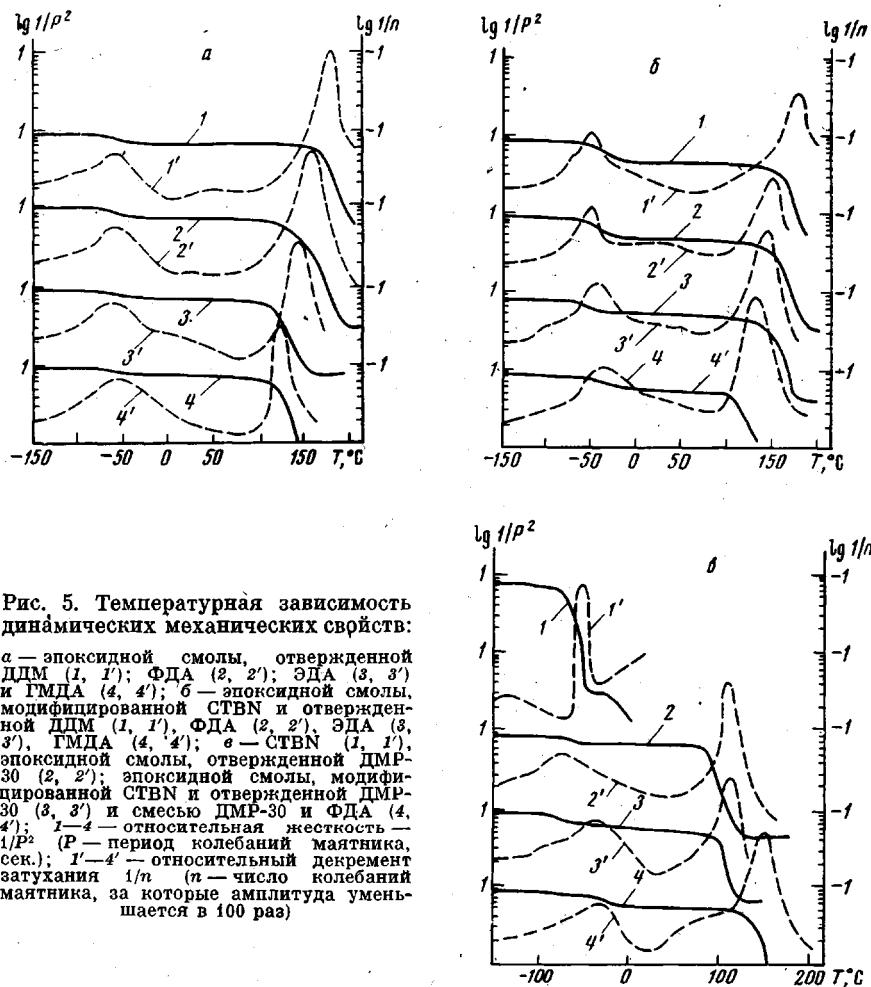


Рис. 5. Температурная зависимость динамических механических свойств:
а — эпоксидной смолы, отверженной ДДМ (1, 1'); ФДА (2, 2'); ЭДА (3, 3') и ГМДА (4, 4'); б — эпоксидной смолы, модифицированной СТВН и отверженной ДДМ (1, 1'), ФДА (2, 2'), ЭДА (3, 3'), ГМДА (4, 4'); в — СТВН (1, 1'), эпоксидной смолы, отверженной ДМР-30 (2, 2'), эпоксидной смолы, модифицированной СТВН и отверженной ДМР-30 (3, 3') и смесью ДМР-30 и ФДА (4, 4'); $1/P^2$ — относительная жесткость — $1/P^2$ (P — период колебаний маятника, сек.); $1/n$ — относительный декремент затухания $1/n$ (n — число колебаний маятника, за которые амплитуда уменьшается в 100 раз)

и T_c . Наиболее вероятной причиной такого эффекта является малая глубина реакций концевых карбоксильных групп каучука с функциональными группами смолы в присутствии диаминов.

Реакции карбоксильных групп с функциональными группами эпоксидных смол, важнейшими среди которых являются эпоксигруппы, катализируются третичными аминами [18, 19]. Введение в композицию эпоксидная смола — СТВН 2,4,6-трис-диметиламинометилфенола (ДМР-30) приводит к резкому возрастанию поверхностной энергии разрушения при довольно умеренном понижении T_c , E и σ_p (табл. 3). Аналогичные результаты получены при добавлении третичного амина в композиции эпоксидная смола — СТВН, отверждаемые диаминами (табл. 3).

Смещение T_c эластичной фазы в композициях, отвержденных в присутствии катализатора, в сторону более высоких температур (рис. 5, в) свидетельствует о возникновении сетчатых блок-сополимеров эпоксидной смолы и каучука, выделяющегося в отдельную тонкодиспергированную фазу. Характер поверхности разрушения (рис. 4, в) свидетельствует о высокой прочности частиц эластичной фазы и их сплелении с жесткой матрицей. Важным свидетельством в пользу того, что возрастание поверхностной энергии разрушения при комнатной температуре без резкой потери жесткости и теплостойкости отверженной эпоксидной смолы, содержащей химически присоединенные к полимерной сетке эластичные блоки, обусловливается выделением эластичной фазы в тонкодиспергированном виде, является температурная зависимость поверхностной энергии разрушения. На примере эпоксидной смолы, содержащей 10 вес. ч. каучука на 100 вес. ч. смолы и отверженной ФДА в присутствии ДМР-30 (рис. 3, кривая 2), видно, что при температуре ниже T_c эластичной фазы (в данном случае -30°) наблюдается резкое падение поверхностной энергии разрушения.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Ф. Мак-Гарри (Массачусетский технологический институт) и проф. Дж. Гиллему (Принстонский университет) за предоставленную возможность выполнить экспериментальную часть настоящей работы.

Московский авиационный
технологический институт
им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию
4 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Berry, J. Polymer Sci., 50, 107; 313, 1961.
2. L. Broutman, F. McGarry, J. Appl. Polymer Sci., 9, 589, 1965.
3. Г. А. Лебедев, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 3, 1314, 1961.
4. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, гл. 15.
5. R. Kambour, Appl. Polymer Symposia, 7, 215, 1968.
6. S. Turley, Appl. Polymer Symposia, 7, 237, 1968.
7. R. Boyer, Polymer Engng Sci., 8, 161, 1968.
8. S. Rosen, Polymer Engng Sci., 7, 115, 1967.
9. L. Broutman, F. McGarry, J. Appl. Polymer Sci., 9, 609, 1965.
10. J. Sultan, F. McGarry, Polymer Engng Sci., 13, 29, 1973.
11. Epon Resins for Casting, Shell Chemical Co., 1967, p. 12.
12. P. Babayevsky, J. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2067, 1973.
13. R. Drake, W. McGarthy, Rubber World, 151, 31, 1968.
14. J. Berry, J. Appl. Phys., 34, 62, 1963.
15. J. Gillham, Critical Revs Macromolec. Sci., 1, 83, 1972.
16. O. Delatycki, J. Shaw, J. Williams, J. Polymer Sci., 7, A-2, 753, 1969.
17. G. Pogany, Polymer, 11, 66, 1970.
18. L. Shechter, J. Wynstra, R. Kurkijy, Industr. and Engng Chem., 48, 86, 1956.
19. H. Brown, Rubber Chem. and Technol., 36, 562, 1963.