

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ КАУЧУКАМИ

*Е. М. Гомлиб, Т. Г. Литвина, Р. С. Киселева,
Ю. А. Соколова, Ю. В. Зеленев, А. Д. Николаева,
В. А. Воскресенский*

Большой интерес представляет изучение возможности модификации эпоксидных полимеров жидкими эластомерами с концевыми реакционноспособными группами. Однако набор модификаторов такого типа ограничен, а физические свойства эпоксикаучуковых систем практически не изучены.

Настоящая работа посвящена исследованию модификации диановой эпоксидной смолы ЭД-20 жидкими полибутиленовыми (СКД) и бутадиен-акрилонитрильными (СКН) карбоксилсодержащими каучуками.

Композиции готовили методом химического формования [1] и отверждали полиэтиленполиамином (ПЭПА), вводимым в количестве 15 вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-20, в течение 24 час. при комнатной температуре и 6 час. при 100°. Содержание эластомеров в системах варьировали в пределах 0,5–50 вес. ч.

Изучали динамические механические свойства эпоксикаучуковых композиций методом вынужденных резонансных колебаний на приборе «язычкового» типа марки ДМП-1 в диапазоне частот 20–2000 гц и в интервале температур –80–160°. Из результатов измерения динамического модуля упругости E в области высокоэластического состояния определяли степень поперечного сплавления композиций $v = E/3RT$ [2].

Морфологию систем исследовали методом электронной микроскопии при помощи угольных реплик с поверхности хрупкого скола образцов, оттененных платиной. Спектры ЯМР снимали в виде производной сигнала поглощения от протонов на частоте 13 Мгц на спектрометре широких линий.

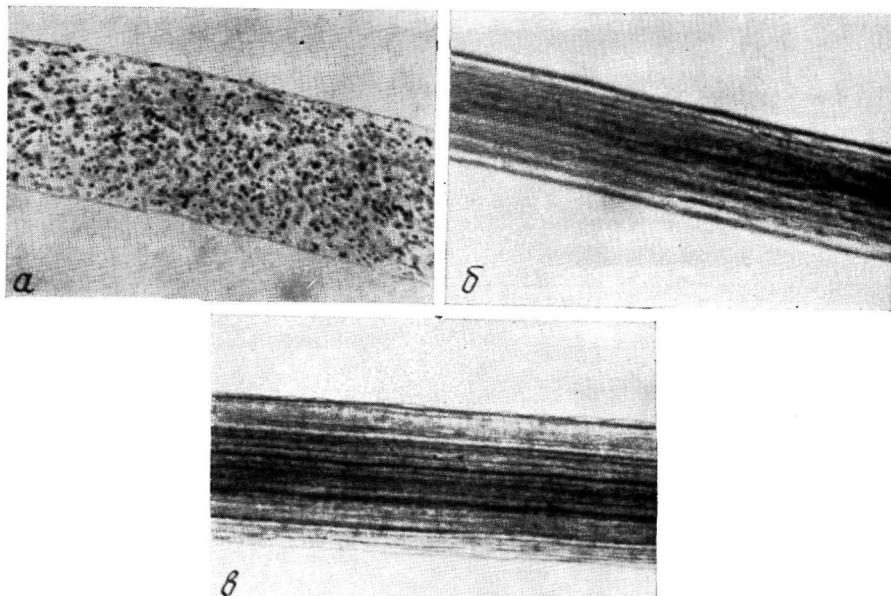
У немодифицированного эпоксидного полимера обнаружено проявление двух областей механической релаксации (рис. 1, кривая 1). Главный, α -релаксационный процесс связан с сегментальной подвижностью, а локальный, β -переход обусловлен подвижностью эфирных групп эпоксидной молекулы [3].

Наши исследования показали, что при введении карбоксилсодержащих эластомеров в эпоксидную смолу происходит изменение условий молекулярного движения как в главной, так и во вторичной областях механической релаксации. Оба перехода смещаются в область низких температур. Это связано с возникновением в результате модификации ряда близких областей релаксации [4], обусловленных определенной структурной неоднородностью эпоксикаучуковых композиций.

Совмещение эпоксидной смолы с каучуками, кроме того, приводит к появлению двух дополнительных релаксационных процессов (рис. 1, кривые 2–4). Учитывая температурное положение, форму максимумов механических потерь и значения температурных коэффициентов времен релаксации, можно отнести эти переходы к конкретным типам молекулярного движения. Низкотемпературный пик связывается нами с сегментальной подвижностью эластомеров. По мере повышения концентрации модификаторов в системах происходит сдвиг этого максимума в сторону высоких температур, увеличение его ширины и интенсивности, что объясняется увеличением числа кинетических единиц, ответственных за данный релаксационный процесс.

Высокотемпературный переход, занимающий промежуточное положение по отношению к областям механического стеклования смолы и эластомера, связан с заторможенной за счет взаимодействия с эпоксидным полимером подвижностью макромолекул каучука в граничных слоях.

К статье В. Д. Фихмана, Л. С. Красильникова



Микрофотографии волокон из смесей ПВХ и СФ составов 97 : 3 (a), 50 : 50 (b, c), подвергнутых травлению циклогексаном (a, b) и серной кислотой (c)

К статье Е. М. Готлиб и др., к стр. 793

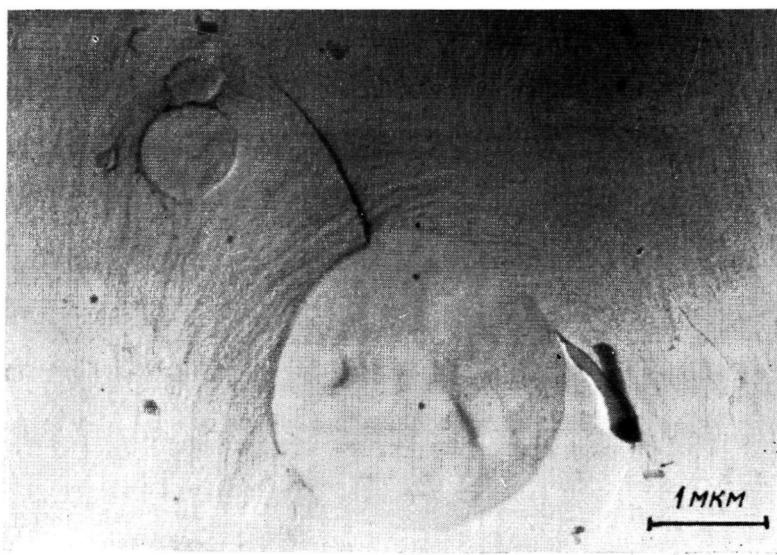


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок поверхности скола эпоксидной композиции, содержащей 20 вес. ч. СКД (увеличение 10 000)

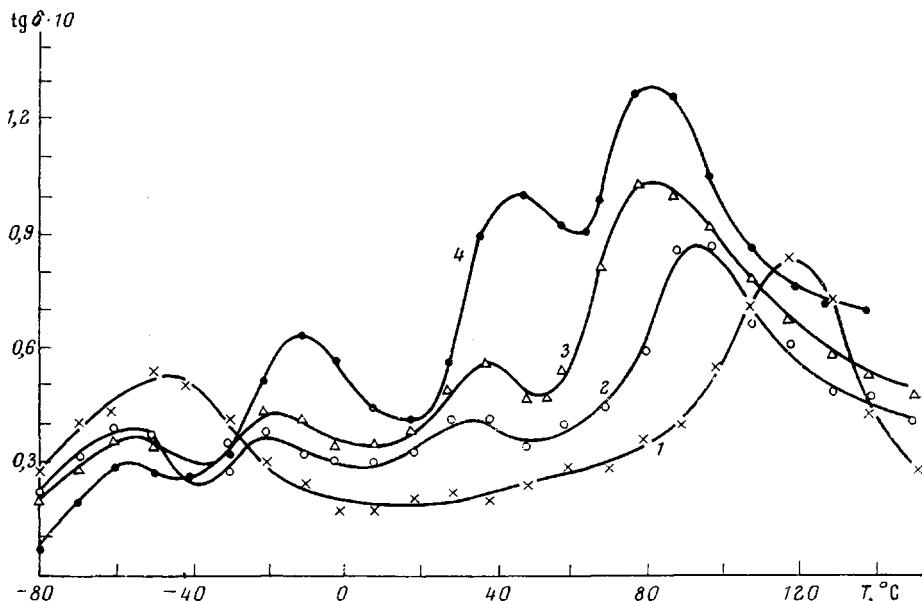


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ эпоксибутадиенакрилонитрильных композиций, содержащих 0 (1), 1 (2), 20 (3) и 40 вес. ч. (4) эластомера

Таким образом, на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ проявляются отдельно области стеклования полимера и модификатора. При этом они сдвинуты по температурной шкале друг к другу относительно температур переходов индивидуальных компонентов в результате их взаимодействия. Это свидетельствует о микрогетерогенности эпоксикаучуковых композиций [5].

Исследованные карбоксилсодержащие эластомеры оказывают пластифицирующее действие на эпоксидный полимер (рис. 2). В области малых добавок каучуков происходит резкое снижение температуры стеклования, определенной по положению главного максимума механических потерь. При дальнейшем увеличении содержания модификаторов в системе температура стеклования остается практически постоянной. Следует отметить, что эффективность пластифицирующего действия эластомеров увеличивается при повышении их полярности и степени совместимости с полимером.

Модификация эпоксидной смолы каучуками СКН и СКД приводит также к уменьшению динамического модуля и возрастанию $\operatorname{tg} \delta$ во всем интервале изученных концентраций. Одновременно наблюдается снижение степени поперечного сшивания композиций (рис. 3, кривая 1), а следовательно, и увеличение молекулярной подвижности и уменьшение стерических препятствий к вращению отдельных атомных групп. При этом (рис. 3, кривая 2) уменьшаются значения температурных коэффициентов времен релаксации U_{α} - и β -переходов.

О микрогетерогенном характере распределения каучуков в матрице эпоксидного полимера свидетельствуют также результаты изучения композиций методом ЯМР [6]. Производная линии кривой поглощения является двухкомпонентной во всем интервале концентраций модификаторов (рис. 4). За узкую компоненту ответственна подвижность цепей каучука, а за широкую — эпоксидного полимера. С увеличением содержания эластомеров в системе интенсивность узкой компоненты закономерно возрастает, а ширина и второй момент резонансной линии уменьшаются.

Как показали электронно-микроскопические исследования, модифицированные эпоксидные полимеры имеют четко выраженную двухфазную

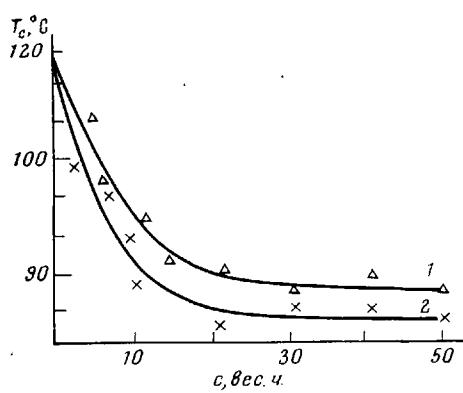


Рис. 2

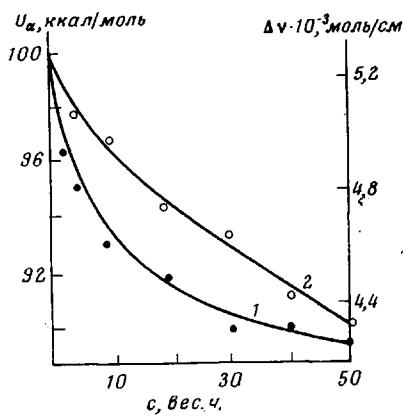


Рис. 3

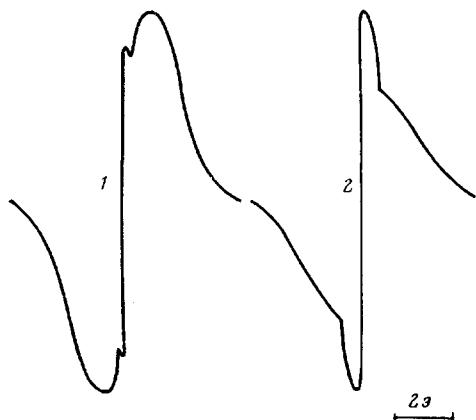


Рис. 4

структурой. Типичным элементом ее являются сфераобразные частицы, образованные включениями эластомеров (рис. 5, см. вклейку к стр. 725). Средний размер этих включений зависит от полярности каучуков и степени их совместимости с эпоксидной смолой, так же как и от химического строения модификаторов. С увеличением полярности эластомеров размер включений уменьшается, и структура композиций становится более однородной.

Применение карбоксилсодержащих каучуков как модификаторов эпоксидных полимеров позволяет получить композиции с более высокой прочностью, эластичностью и термостойкостью (так, например, разрушающее напряжение при растяжении возрастает с 305 до 400 кГ/см², удельная ударная вязкость — с 11,5 до 21,5 кГ·см/см², термостойкость — с 375 до 400° при введении в полимер 1 вес. ч. СКД-эластомера).

Казанский инженерно-строительный институт
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
25 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Самохвалов, А. А. Дукор, С. Л. Иванова, Пласт. массы, 1974, № 1, 20.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
3. F. R. Damont, T. K. Kwei, J. Polymer Sci., 5, A-2, 761, 1967.
4. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 1047, 1964.
5. Ю. В. Зеленев, А. В. Никифорова, Высокомолек. соед., Б11, 138, 1969.
6. А. Б. Айазов, Х. Г. Миндиляров, Ю. В. Зеленев, Ю. Г. Оганесов, Н. К. Раевский, Высокомолек. соед., А12, 45, 1970.