

УДК 541.64 : 539.199

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ
ПРИ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ**

***В. Г. Хозин, А. Г. Фаррахов, В. А. Чистяков,
В. П. Прокопьев, Б. А. Воскресенский***

Исследование изменения свободного объема и молекулярной подвижности в смесях полиэпоксида с дифенилом и его хлорпроизводными показало, что эти добавки значительно больше снижают свободный объем и молекулярную подвижность в системе, чем молекулярный пластификатор (дибутилфталат). Увеличение количества атомов хлора в хлордифенилах приводит к возрастанию антипластифицирующего эффекта. В работе рассмотрен механизм антипластификации и природа этого явления.

Термином «антипластификация» предложено [1] называть эффект повышения прочности, модуля упругости и одновременного снижения деформации разрушения и удельной ударной вязкости при введении в жесткоцепные полярные полимеры некоторых ароматических низкомолекулярных добавок, обладающих значительной жесткостью. Поскольку эффект антипластификации наблюдается при значительном (30–40 вес. %) содержании хорошо совместимых низкомолекулярных добавок — «антипластификаторов», а температура стеклования T_c снижается, как и при молекулярной пластификации, то этот эффект нельзя отнести к известному эффекту «малых добавок», при которых пластификатор способствует процессу упорядочения полимерных цепей [2]. В то же время исчезновение эффекта антипластификации в высокоэластическом состоянии полимера [3], а также при содержании введенных в полимер добавок в больших количествах (60–70 вес. %) и отсутствие какого-либо химического взаимодействия в системе позволяет судить об антипластификации как об одной из сторон общего явления пластификации полимеров.

Антипластификация проявляется в большей или меньшей степени в зависимости от условий взаимодействия в системе полимер — пластификатор, определяемых соотношением химического строения компонентов. Не касаясь дискуссионности терминологии, следует заметить, что эффект возрастания прочности и жесткости полимеров при пластификации является, вероятно, не исключением, а закономерностью этого явления. Этот вывод исходит из работ ряда авторов по антипластификации и пластификации линейных аморфных и малокристаллических полимеров [1–9], а также сетчатых полимеров [10–13]. Очевидно, что эффект антипластификации, наблюдаемый наиболее ярко в полярных жесткоцепных полимерах, обязан снижению свободного объема и образованию при сольватации более прочных связей «полимер — пластификатор — полимер», чем межцепное взаимодействие. Это должно приводить к ограничению молекулярной подвижности, увеличению плотности молекулярной упаковки и, как следствие, росту прочности и жесткости полимера в стеклообразном состоянии. Также, очевидно, что главным фактором, лежащим в основе антипластификации,

является определенное соотношение таких параметров химического строения молекул пластификатора и макромолекул полимера, как число и вид полярных групп и атомов, размер, форма и жесткость молекул. Установление зависимости изменения свободного объема, молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия в системах полимер — пластификатор от указанных факторов химического строения является основной проблемой. В нее входит весьма интересная задача выяснения относительного вклада изменения свободного объема и молекулярной подвижности в эффект антипластификации. В известных работах [1—5, 13] такая задача не ставилась.

Целью данного исследования являлось изучение изменения свободного объема и молекулярной подвижности в системах эпоксидный полимер — пластификатор в зависимости от химического строения и содержания последнего.

Выбор полиэпоксида — жесткоцепного полярного сетчатого полимера в качестве объекта исследований обусловлен соображениями малой изученности его в этом аспекте и большим практическим значением эффекта антипластификации для этого класса полимеров, используемых в качестве конструкционных материалов [11]. Главным же было стремление исключить стимулируемые пластификатором [8] процессы «доупорядочения» и «докристаллизации», которые в линейных полимерах накладываются на эффекты антипластификации и часто служат основной причиной для объяснения последней [2, 9]. В то же время необходимо иметь в виду следующие особенности пластификации сетчатых полимеров, вытекающие из необходимости предварительного растворения пластификатора в олигомере перед отверждением: уменьшение «средней» густоты пространственной сетки, ввиду ее разбавления нереакционноспособным компонентом, и неравномерное распределение последнего в системе, т. е. рост гетерогенности.

Однако при прочих равных условиях (полном завершении реакции отверждения и одинаковых мольных содержаниях пластификатора) суммарный эффект обусловлен взаимодействием пластификатора с межузловыми цепями пространственной сетки полимера.

Исследование молекулярной подвижности проводили импульсным методом ЯМР, позволяющим оценить взаимодействие между полимером и пластификатором [14]. Об изменении свободного объема судили по константе K_1 уравнения Симхи — Бойера [15], определяемой из дилатометрических данных.

Время ядерной магнитной спин-спиновой релаксации T_2 измеряли на импульсном когерентном ЯМР-спектрометре на частоте 40 МГц. Короткие T_2 определяли по спаду сигнала свободной индукции, а длинные — методом Карра — Парселла. Длительность 90°-го импульса составила 3 мксек, время восстановления приемника не более 3 мксек. Измерения проводили в интервале температур 20—180° через каждые 5° после терmostатирования при данной температуре в течение 5 мин.

Дилатометрические кривые снимали на линейном автоматическом самопишущем дилатометре в интервале температур 20—200° при скорости нагрева 2 град/мин. Для снятия части появившихся при отверждении усадочных внутренних напряжений образцы в виде таблеток высотой 5 мм и диаметром 10 мм предварительно подвергали отжигу при 160° с последующим охлаждением со скоростью 1 град/мин. Коэффициент объемного расширения определяли как утроенное произведение коэффициента линейного теплового расширения [16]. Испытания на прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ и твердость H_v эпоксидных композиций проводили по соответствующим ГОСТам.

Для изготовления образцов использовали предварительно очищенные промышленные: эпоксидный олигомер ЭД-20 с эпоксидным числом 21,4%, модифицирующие добавки — дифенил (ДФ), дихлордифенил (ДХД), трихлордифенил (ТХД), пентахлордифенил (ПХД) и дигидрофталат (ДБФ). Отвердителем служил 4,4'-диамино-дифенилметан (ДФМ). ДХД, ТХД и ПХД представляли собой смеси соответствующих изомеров. Все добавки хорошо совмещались с ЭД-20 и не выделялись в изучаемых концентрациях в отдельную фазу после отверждения олигомера. Образцы готовили следующим образом: в смесь ЭД-20 с пластификатором при 100° вводили ДФМ, а затем полученную массу вливали в формы, вакуумировали и отверждали 24 часа при 20°, а затем 6 час. при температуре 160°. Соотношение ЭД-20 — ДФМ брали исходя из стехиометрического соотношения: 26 вес. ч. ДФМ на 100 вес. ч. ЭД-20. Полноту завершения реакции контролировали методом ИК-спектроскопии.

Как следует из рис. 1, введение в эпоксидный полимер дифенила и его хлорпроизводных (арохлоров) приводят к более существенному и экстремальному повышению прочности $\sigma_{сж}$ и твердости H_v по сравнению с молекулярным пластификатором ДБФ. Характерно, что увеличение количества

атомов хлора в молекулах арохлоров при переходе от дихлордифенила к пентахлордифенилу приводит к значительному повышению величины экстремумов и их сдвигу в область больших концентраций. Такое возрастание эффекта антипластификации связано, очевидно, с увеличением количества водородных связей в системе, образующихся, как было показано ранее [12], между атомами хлора арохлоров и гидроксильными группами эпоксидного полимера.

Вторым фактором, вносящим свой вклад в эффект антипластификации эпоксидного полимера, является снижение свободного объема за счет частичного заполнения «дырок» молекулярных размеров между цепными

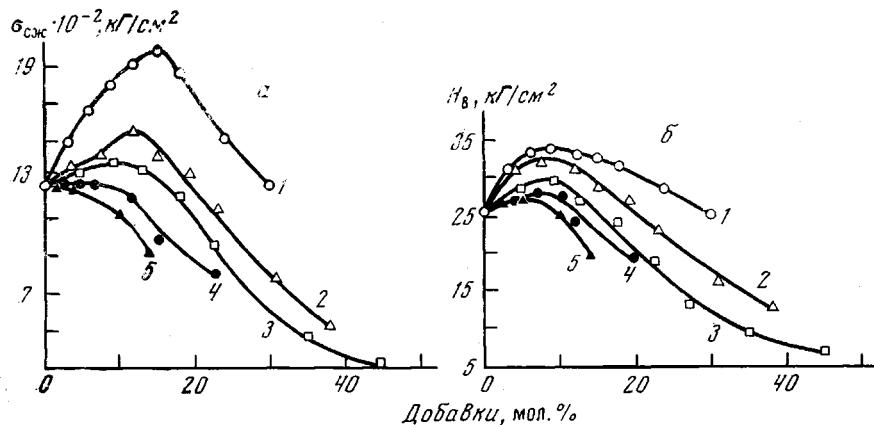


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость $\sigma_{\text{сж}}$ (а) и H_v (б) эпоксидного полимера, содержащего ПХД (1), ТХД (2), ДХД (3), ДФ (4) и ДБФ (5)

Рис. 2. Концентрационная зависимость константы K_1 эпоксидного полимера, содержащего ДБФ (1), ПХД (2), ТХД (3), ДХД (4) и ДФ (5)

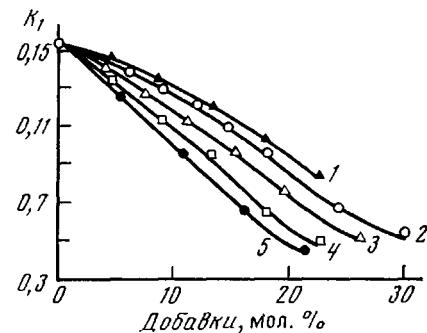


Рис. 2

участками [1, 17]. Это в свою очередь должно вызывать появление дополнительных физических связей между компонентами (следует заметить, что повышение общего молекулярного взаимодействия должно привести к возрастанию плотности молекулярной упаковки). Характер кривых изменения константы K_1 на рис. 2 показывает значительное снижение свободного объема с введением всех добавок, причем наиболее интенсивное в случае ДФ, а затем ДХД, ТХД, ПХД и ДБФ соответственно. Объясняется такая последовательность, очевидно, тем, что замена атомов водорода в молекуле дифенила на более громоздкие атомы хлора вызывает увеличение размеров и изменение формы молекул пластификаторов, что приводит к стерическим препятствиям для плотного заполнения свободного объема в полимере.

Естественно, что увеличение плотности молекулярной упаковки и межмолекулярного взаимодействия в модифицированной системе должно вызывать ограничение молекулярной подвижности полимера и пластификатора. В работах [12, 13] было показано (по данным измерения фактора механи-

ческих потерь), что ПХД подавляет локальную подвижность (β -переход) эпоксидного полимера в стеклообразной области и увеличивает сегментальную подвижность в высокоэластическом состоянии. На основе аналогичных данных ранее [3] был сделан вывод, что все полярные пластификаторы увеличивают эффективность межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии полимеров и лишь это обуславливает эффект антипластификации.

Однако следует заметить, что дифенил, не способный к образованию сильных межмолекулярных связей, благодаря жесткости молекул дает больший антипластифицирующий эффект, чем ДБФ, образующий водородные связи с гидроксильными группами эпоксидного полимера [18] и подавляющий его β -переход [13]. Различие в действии ДБФ и арохлоров, очевидно, обусловлено тем, что наличие гибких участков в молекуле ДБФ приводит к образованию подвижных связей в системе «полимер – пластификатор», а в случае хлорированных дифенилов связь между цепями полимера осуществляется через их жесткие молекулы. В силу этого и в результате возможности образования большего числа водородных связей и более эффективного заполнения свободного объема хлорированные дифенилы дают сильный антипластифицирующий эффект, в то время как ДБФ оказывает незначительное антипластифицирующее действие и лишь при малых концентрациях. Пример с дифенилом свидетельствует о том, что антипластифицирующее действие может оказывать и вещество, не содержащее полярные группы и атомы, но обладающее молекулярной жесткостью. В то же время дифенил, в большей степени заполняя свободный объем полимера, чем его хлорпроизводные, уступает им по антипластифицирующей силе. Это свидетельствует о том, что в ограничении молекулярной подвижности полимеров при введении в них низкомолекулярных хорошо совместимых добавок преимущественная роль принадлежит повышению эффективности межмолекулярного взаимодействия за счет образования новых физических связей.

Казалось бы, возрастание плотности молекулярной упаковки и межмолекулярного взаимодействия в антипластифицированных полимерных системах должно привести к повышению их T_c . Однако дилатометрические исследования показали плавное снижение T_c при введении всех добавок, но с несколько большей интенсивностью в случае ДБФ. Причиной этого является, с одной стороны, уменьшение концентрации полимерных цепей в единице объема материала при введении добавок, а с другой стороны – известной, более высокой температурной чувствительностью низкомолекулярных пластификаторов по сравнению с самими полимерами [19, 20]. Предполагается [21], что при нагревании пластифицированной системы тепловую энергию воспринимают в первую очередь молекулы пластификаторов и передают ее как кинетическую полимерному каркасу. Таким образом, в пластифицированной низкомолекулярным веществом системе сегментальное движение полимерных макромолекул реализуется при более низкой температуре за счет интенсивного теплового движения молекул пластификатора. Необходимо также отметить невысокую устойчивость к повышенным температурам физических связей – одного из главных факторов, обуславливающих антипластификацию. В общем, взаимодействие полимеров с пластификаторами приводит к образованию сольватов [22, 23], подвижность молекул в которых заторможена [24].

В работе [25] методом ЯМР показано, что подвижность пластификатора в пластифицированной системе при любых концентрациях ниже, чем в свободном виде. Установлено [26], что заторможенность растворителя определяется не только жесткостью полимерной матрицы, но полярностью, размерами и жесткостью молекул первого. Заторможенность молекул пластификатора с увеличением их полярности, жесткости и более плотном заполнении свободного объема в полимере дает наибольший вклад в эффект антипластификации в большем концентрационном интервале, и пластифи-

катор в этом случае «застекловывается» в полимере даже при сравнительно высоких температурах.

Для оценки подвижности пластификаторов в матрице эпоксидного полимера и молекулярной подвижности самих полимерных цепей, как было отмечено выше, эффективным методом является импульсный метод ЯМР. На рис. 3 представлена температурная зависимость логарифма T_2 композиций, содержащих различное количество ПХД. В стеклообразном состоянии у всех композиций наблюдается лишь одно время T_2 , показывающее, что при данных условиях подвижность пластификатора равна подвижности полимерной матрицы. Далее, с повышением температуры и содержания ПХД появляются три времени: T_{2a} , T_{2b} , T_{2c} . С увеличением концентрации ПХД величина каждого времени возрастает, а начало появления T_{2a} и

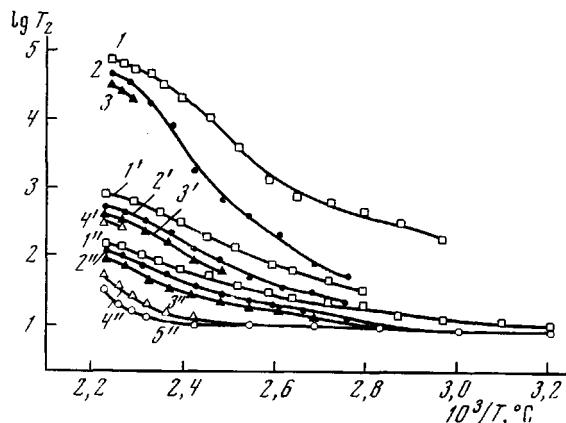


Рис. 3. Зависимость логарифмов T_{2a} (1–3), T_{2b} (1'–4') и T_{2c} (1''–5'') (мкс) от обратной температуры эпоксидного полимера, содержащего 30 (1, 1', 1''), 18 (2, 2', 2''), 12 (3, 3', 3''), 6 (4', 4'') и 0 мол.% ПХД (5'')

T_{2b} сдвигается в сторону меньших температур. Композиции с ТХД, ДХД, ДФ и ДБФ проявляют такой же характер изменения T_2 , однако значение T_2 и их положение на оси температур различны. Согласно [27], в пластифицированном полимере существуют три времени T_2 , которые относятся соответственно: длинное – к движению протонов «свободного» пластификатора, среднее – протонов «сольватированного» пластификатора и короткое – протонов полимерной матрицы.

Для отнесения времени T_2 к соответствующим фазам в данных системах была исследована спин-спиновая релаксация системы эпоксидный полимер – четыреххлористый углерод. При этом обнаружено лишь два времени – T_{2b} и T_{2c} , а T_{2a} – отсутствует. Таким образом, в системе эпоксидный полимер – пластификатор подвижность последнего связана лишь с одним временем T_{2a} . Близость времени T_{2a} к значению T_2 «чистого» ПХД и совпадение населенности протонов с расчетной долей протонов ПХД также подтверждают данное предположение. Полимерная матрица имеет два времени – T_{2a} и T_{2c} . Исходя из современных представлений о структуре сетчатых полимеров [28], можно предположить, что за более короткое время – T_{2c} ответственны «хвосты» и длинные проходные цепи, образующие межагрегатную зону. По-видимому, появление этой редкосшитой дефектной области связано с неравномерностью распределения пластификатора в спиральной системе, которая предполагалась выше. Вероятно, эта область концентрирует в себе основную часть пластификатора и определяет его свойства. Вычисленные значения среднего времени корреляции вращательного движения τ молекул пластификаторов в смесях и кажущейся энергии активации, ответственной за это движение, поникаются в ряду: ПХД –

ТХД – ДХД – ДФ – ДБФ. При 18 мол. % последних и 160° они составляют $1,8 \cdot 10^{-9}$ – $1,1 \cdot 10^{-9}$ сек. и 26,6–18,8 ккал/моль соответственно. В той же последовательности снижается пороговая концентрация пластификаторов и температура, при которых появляются T_{2b} и T_{2a} . Таким образом, подвижность пластификаторов в эпоксидном полимере тем больше заторможена, чем выше их антипластифицирующий эффект.

Итак, эффект антипластификации эпоксидных полимеров является результатом тех же факторов взаимодействия полимера с низкомолекулярными добавками, что и при молекулярной пластификации, и принципиального отличия в механизме этих процессов нет. Правильнее считать, что эффект антипластифицирующего действия присущ всем обычным пластификаторам, однако его явное проявление как эффекта изменения физических свойств зависит от интенсивности действующих при этом факторов (снижения свободного объема, молекулярной подвижности, роста общего числа физических связей), преобладающих над обратными факторами, связанными с разбавлением полимера низкомолекулярным пластификатором. Решающую роль при этом должна играть полярность, жесткость и геометрическая форма молекул модифицирующих добавок. Таким образом, пластификация и антипластификация, наблюдаемые в разных концентрационных пределах, отражают суммарные эффекты общего ансамбля явлений, происходящих при молекулярном взаимодействии в системах полимер – пластификатор.

Казанский инженерно-строительный
институт
Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 48, 185, 1965, ibid, 11, 221, 227, 1967.
2. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
3. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
4. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова, Н. С. Прохорова, Успехи химии, 39, 142, 1971.
5. L. Makaruk, Polimery – Tworzywa. wielkoczasteczkowe, 19, 113, 1974.
6. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
7. А. А. Тагер, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1969.
8. S. Frenkel, Pure Appl. Chem., 38, 117, 1974.
9. P. Ghersa, Mod. Plast., 36, 135, 1958.
10. В. Г. Хозин, Диссертация, 1969.
11. В. Г. Хозин, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, «Строительство и архитектура», 1972, № 11, 102.
12. В. Г. Хозин, Р. М. Султанов, Н. С. Прохорова, Механика полимеров, 1975, 128.
13. Hata Naoaki, Yamauchi Ryo, Kumanotani Yu., J. Appl. Polymer Sci., 17, 2173, 1973.
14. И. Я. Слоним, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 386.
15. R. Simha, R. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
16. К. Н. Каин, Вопросы теории теплового расширения полимеров, Изд-во ЛГУ, 1975.
17. M. H. Litt, A. V. Tobolsky, J. Macromolec. Sci., B1, 433, 1967.
18. И. М. Гурман, Л. А. Гриневская, Т. С. Храмова, А. С. Фрейдин, А. Б. Шолохова, Г. С. Брандман, М. С. Акутин, А. И. Шабадаш, И. А. Слоним, Высокомолек. соед., A14, 1803, 1972.
19. H. Jones, J. Soc. Chem. Industr., 67, 145, 1948.
20. A. Dyson, J. Soc. Chem. Industr., 69, 205, 1950.
21. А. И. Маклаков, Доклад на III Всесоюзном совещании по релаксационным явлениям в полимерах, Ереван, 1975.
22. F. Würstlin, H. Klein, Makromolek. Chem., 16, 1, 1955.
23. H. Erbring, M. Takei, Kolloid-Z., 96, 336, 1941.
24. Н. В. Каракин, И. Б. Рабинович, В. А. Ульянов, Высокомолек. соед., A11, 2779, 1969.
25. В. С. Дериновский, Диссертация, 1973.
26. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., A16, 2229, 1974.
27. A. Hartman, Kolloid-Z., 148, 30, 1956.
28. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Ю. В. Овчинников, Высокомолек. соед., B12, 696, 1970.