

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

№ 8

1976

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ
СМОЛЫ ЭД-20 В ОБЛАСТИ α -РЕЛАКСАЦИИ

*С. В. Петряев, Е. М. Бляхман, В. И. Кропышев,
Д. А. Пилипенок, Э. М. Гвириц, П. Е. Гофман*

Исследован характер изменения температуры стеклования T_c , свободного объема при T_c и релаксации объема в области T_c при модификации олигомерного глицидилового эфира дифенилолпропана в зависимости от механизма модификации и температурно-временных условий структурирования. Показано, что в случае молекулярного механизма модификации олигомерным алифатическим глицидиловым эфиром плотность упаковки сегментов сетки возрастает и улучшаются прочностные показатели. В случае структурного механизма модификации полисульфидным каучуком параметры трехмерной сетки практически не изменяются, но разрывляется структура в межглобуллярной фазе, что приводит к увеличению набухаемости в ацетоне и снижению прочностных показателей.

Исследование изменения комплекса физико-механических свойств полимера при его модификации является удобным и наглядным методом выявления корреляции между особенностями структуры сетчатого полимера и химическим строением образующих его реакционноспособных олигомеров.

Цель работы — изучение влияния типа и количества реакционноспособного модификатора, а также температурно-временных условий структурирования на физико-механические свойства олигомерных диглицидиловых эфиров дифенилолпропана (свободный объем, температура стеклования T_c , поведение в области перехода в высокоэластическое состояние, плотность упаковки сегментов, набухаемость, прочностные показатели).

В качестве объекта исследования использовали эпоксидно-диановый олигомер ЭД-20 (средняя молекулярная масса $M=380$, содержание эпоксидных групп 21, 5%). Модификаторами служили олигомерный глицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1) ($M=250$, содержание эпоксидных групп 29%), полисульфидный каучук (тикол марки НВ, $M=1800$). В качестве структурирующего агента применяли этилендиамин, представляющий интерес в том отношении, что он реагирует с эпоксидными олигомерами только по одному механизму (взаимодействие активных атомов водорода с эпоксидными группами) и не катализирует процесса полимеризации по эпоксидным группам [1]. Во всех случаях применяли стехиометрическое соотношение эпоксидных групп и активных атомов водорода. Отверждение проводили по двум режимам: при 40° в течение 48 час. (режим 1) и при 150° в течение 10 час. (режим 2). Кроме того, исследовали образцы, отвержденные по режиму 2, после выдержки 15 месяцев при комнатной температуре (режим 3).

Отверженная смола ЭД-20 без модификаторов имела следующие значения T_c : режим 1 — 74° ; режим 2 — 119° ; режим 3 — 141° . Методика проведения дилатометрических исследований описана в [2]. Скорость распространения акустических колебаний (частота $1,67 \text{ M}^{-1}$) определяли импульсным методом на приборе УЗИС-7. Набухание в ацетоне при 20° изучали на образцах размерами $10 \times 15 \times 40 \text{ мм}$. Прочность при изгибе и ударную вязкость определяли стандартными методами.

Как показали результаты исследования, в случае модификации смолой ДЭГ-1 значения T_c монотонно снижаются по мере увеличения ко-

личества модификатора (рис. 1, а), т. е. здесь имеет место молекулярный механизм пластификации при всех соотношениях (что подтверждается также неограниченной совместимостью ЭД-20 и ДЭГ-1 как в неотверженном, так и в отверженном состояниях). Из рис. 1 следует, что механизм пластификации не зависит от режима отверждения, но величина эффекта понижения T_c сильно зависит от режима отверждения композиций: чем выше степень завершенности этого процесса, тем больше эффект, что осо-

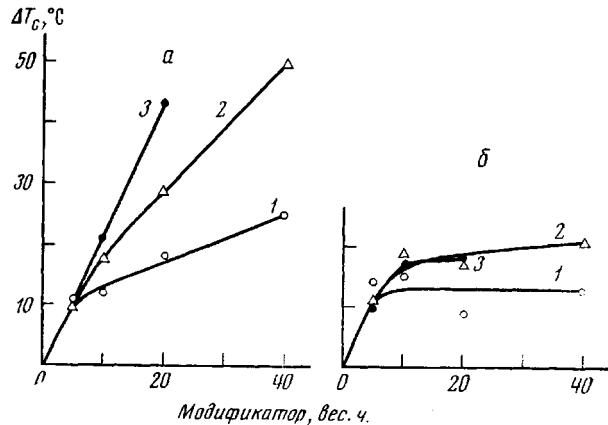


Рис. 1. Зависимость величины понижения T_c (ΔT_c) модифицированной смолы ЭД-20 от количества ДЭГ-1 (а) и тиокола (б) для режимов отверждения 1 (1), 2 (2) и 3 (3)

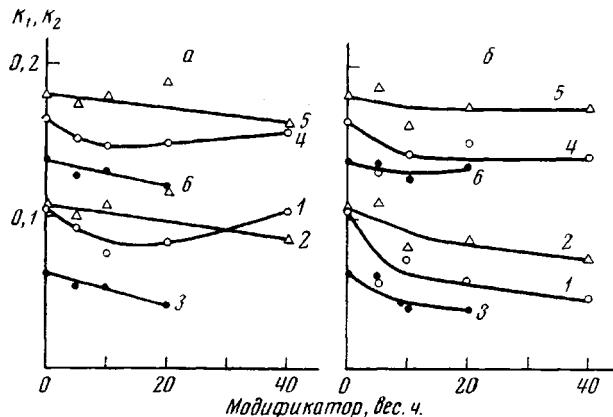


Рис. 2. Зависимость параметров K_1 (1–3) и K_2 (4–6) модифицированной смолы ЭД-20 от количества ДЭГ-1 (а) и тиокола (б), отвержденных по режимам 1 (1, 4), 2 (2, 5) и 3 (3, 6)

бенно заметно при высоких концентрациях модификатора. Известно [3], что степень завершенности отверждения диглицидилового эфира дифенилпропана этилендиамином при 40–50° не превышает 60–70 %. По-видимому, введение гибких молекул модификатора в трехмерную сетку способствует более полному протеканию реакции при равных условиях, что и дает частичную компенсацию эффекта пластификации.

В случае модификации тиоколом понижение T_c наблюдается при введении 10 вес.ч., дальнейшее увеличение количества тиокола не сказывается на T_c . Как было показано в работах [4, 5], при введении небольшого количества тиокола (до 10 вес.ч.) в эпоксидный олигомер в процессе реакции отверждения образуется привитый сополимер. Однако относительное

количество химических связей между эпоксидной смолой и тиоколом незначительно, поэтому в целом происходит разрежение сетки трехмерного полимера и повышение молекулярной подвижности. При этом наблюдается непрерывное понижение T_c с увеличением количества введенного тиокола (как и в случае модификации смолой ДЭГ-1). Следовательно, при концентрации тиокола до 10 вес. ч. имеет место молекулярный механизм пластификации. В области больших концентраций (>10 вес.ч.) наряду с прививкой тиокола по функциональным группам молекулы модификатора располагаются в межглобуллярной фазе (это было обнаружено в работе [5] в результате изучения электронных микрофотографий сколов пластифицированных образцов и измерения микротвердости). При этом продукт отверждения становится непрозрачным. При увеличении содержания тиокола (>10 вес.ч.) образуется микрогетерогенная система, и понижение T_c наблюдается только до определенного предела, который соответствует композиции, содержащей 10 вес.ч. модификатора. Все это указывает на то, что в области больших концентраций тиокола имеет место структурный механизм пластификации.

Таким образом, при введении в эпоксидный олигомер тиокола наблюдается два механизма пластификации в зависимости от концентрации модификатора. При малом содержании тиокола (до 10 вес.ч.) проявляется преимущественно молекулярный механизм пластификации, а при большем — структурный. В данном случае пластифицирующее действие тиокола аналогично действию дибутилфталата и полизэфира МГФ-9 на эпоксидный олигомер, рассмотренное в работе [6].

Следует отметить, что температурные условия процесса, а значит и степень отверждения при модификации тиоколом влияют на величину понижения T_c в значительно меньшей степени, чем в случае модификации ДЭГ-1.

Рассмотрим изменение плотности упаковки сегментов трехмерной сетки в исследуемых системах. Как показано ранее [7], для оценки свободного объема можно использовать параметры Симхи — Бойера: $K_1 = (\alpha_2 - \alpha_1) T_c$; $K_2 = \alpha_2 T_c$, где α_1 и α_2 — коэффициенты объемного теплового расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях соответственно.

В работе [7] было показано, что для эпоксидных смол, отверженных аминными и ангидридными отвердителями, коэффициенты K_1 и K_2 не являются постоянными, а изменяются в зависимости от степени сшивки и жесткости макромолекул.

Анализ полученных в данной работе результатов (рис. 2) показывает следующее.

В случае модификации композиции смолой ДЭГ-1 коэффициенты K_1 и K_2 с увеличением концентрации модификатора уменьшаются для всех режимов отверждения (исключение составляет только режим 1 при концентрации ДЭГ-1 > 20 вес.ч.), что свидетельствует о повышении плотности упаковки. Этого следовало ожидать, так как известно [8], что увеличение гибкости молекул способствует более плотной их упаковке. Возрастание свободного объема в композиции, отверженной при 40° , при увеличении содержания в ней ДЭГ-1 до 40 вес.ч., очевидно, связано со сравнительно большей степенью отверждения такой системы при 40° (как и обсуждавшееся выше уменьшение эффекта пластификации для этого случая).

При сравнении доли свободного объема композиций, отверженных по режимам 1 и 2, видно, что по мере увеличения степени отверждения эпоксидных олигомеров плотность упаковки их понижается, что согласуется с приведенными ранее данными [7, 9]. Особо следует отметить резкое увеличение плотности упаковки полимера после выдержки отверженных образцов в течение 15 месяцев. Уменьшение свободного объема объясняется, по-видимому, образованием более регулярной и плотной упаковки молекул вследствие релаксационных процессов. Введение гибких сегментов в сетку полимера, естественно, способствует более полному протеканию этих процессов.

В случае модификации тиоколом увеличение плотности упаковки наблюдается при содержании его в композиции до 10 вес.ч., дальнейшее увеличение количества тиокола практически не сказывается на величине свободного объема, т. е. эффект модификатора здесь полностью аналогичен его влиянию на T_c и обусловлен структурным механизмом модификации.

В свете изложенного представлялось интересным проследить изменение молекулярной подвижности трехмерного полимера в результате модификации. Для оценки этой характеристики был использован эффект уменьшения объема при подходе к T_c со стороны низких температур. Прежде

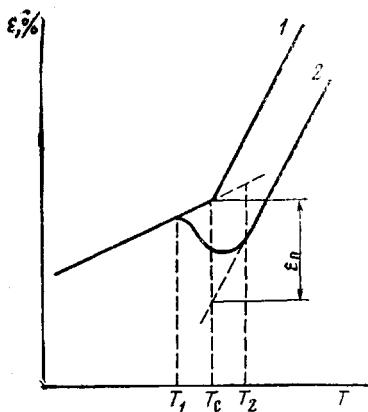


Рис. 3

Рис. 3. Дилатометрические кривые нагревания:
1 — идеальная дилатометрическая кривая; 2 — дилатометрическая кривая, первичного нагревания

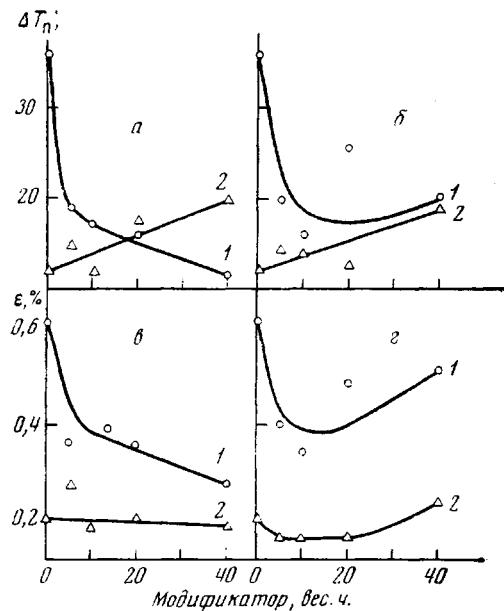


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость ΔT_n (а, б) и ε_n (в, г) модифицированной смолы ЭД-20 от количества ДЭГ-1 (а, в) и тиокола (б, г), отвержденных по режимам 1 (1) и 2 (2)

чем перейти к рассмотрению взаимосвязи этого эффекта со структурой трехмерного полимера следует остановиться на одном обстоятельстве.

В работе [10] аномальное уменьшение объема в области α -релаксации было объяснено чисто технологическими причинами. По мнению авторов [10] причиной аномального уменьшения объема в области α -релаксации является скрепление образцов, изготовленных свободной заливкой в формы, со стенками формы за счет сил адгезии, которые, как утверждают авторы, способны «замораживать» напряжения, возникающие вследствие усадки при отверждении, даже при применении антиадгезионных смазок.

Этот эффект действительно можно вызвать механическим «замораживанием» деформации полимера (как это было сделано в работе [10]). Однако объяснить аномальное уменьшение объема в области α -релаксации только технологическими причинами нельзя.

Имеются экспериментальные данные, не согласующиеся с этим объяснением. С повышением конечной температуры отверждения эффект уменьшения объема в области α -релаксации должен проявляться более резко, если причиной этого эффекта являются напряжения, возникающие вследствие усадки. Однако экспериментальные данные, которые будут приведены ниже, свидетельствуют об обратном.

Кроме того, имеются экспериментальные данные, которые вообще не могут быть объяснены приведенной выше технологической причиной. В работе [11] было исследовано тепловое расширение выточенных и литых образцов. Оказалось, что в области α -релаксации выточенных и литых образцов существует «яма», исчезающая при последующих нагревах. Для того чтобы предотвратить адгезию и сравнять коэффициенты линейного теплового расширения формы и образца при охлаждении, отливку образца производили во фторопластовую форму, однако эффект также наблюдался. В работе [2] была исследована смола ЭД-20, отверженная гексаметилен-

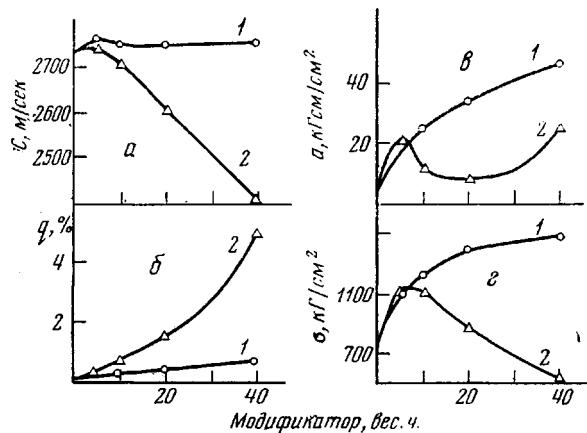


Рис. 5. Зависимость скорости звука C (а), степени набухания в ацетоне q (б), удельной ударной вязкости a (с) и предела прочности при изгибе σ (д) модифицированной ЭД-20 от количества ДЭГ-1 (1) и тиокола (2)

диамином и алкил-*n*-пропилендиамином, и хотя было установлено отсутствие напряжений в образцах, исследованием их в поляризованном свете в области α -релаксации наблюдалось аномальное уменьшение объема.

Этот эффект, проявляющийся только при первом дилатометрическом испытании и отражающий результат кооперативного движения сегментов к равновесному состоянию, находит объяснение в рамках релаксационной теории стеклования. Ранее нами показано [2, 7], что относительную величину этого эффекта можно связать со структурой трехмерного полимера — она является оценкой заторможенности кооперативных движений сегментов сетки. Для количественной характеристики эффекта нами использованы ширина области перехода $\Delta T_n = T_2 - T_1$ и относительное уменьшение объема полимера ε_n в области α -релаксаций. Определение указанных параметров поясняется рис. 3; результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Отверженная при 40° этилендиамином смола ЭД-20 должна иметь (вследствие малой степени завершенности процесса) сравнительно рыхлую структуру, что и проявляется в относительно высоких значениях параметров ε_n и ΔT_n .

Введение небольших количеств модификаторов (5–10 вес.ч.) дает резкое уменьшение обоих параметров, что, по-видимому, связано с увеличением плотности упаковки сегментов сетки и аналогично изменению свободного объема, приведенному выше.

В случае модификации ДЭГ-1 увеличение количества модификатора приводит к дальнейшему снижению ΔT_n и ε_n , хотя и с меньшей скоростью. При увеличении содержания тиокола эти параметры, напротив, возрастают, очевидно, в связи с изменением механизма модификации от молекулярного к структурному: накопление модификатора в межглобуллярной фазе должно способствовать разрыхлению структуры. При переходе от первого режима

отверждения ко второму параметры T_n и ε_n для смолы ЭД-20 уменьшаются в 3 раза, т. е. завершение формирования жесткой сетчатой структуры приводит к ограничению сегментальных движений в области перехода. В этом случае введение модификаторов (в исследованных пределах) не оказывается на величине ε_n , а ΔT_n несколько возрастает.

Взаимосвязь рассмотренных структурных изменений и некоторых свойств модифицированной эпоксидной смолы иллюстрируется рис. 5. Как было установлено, при введении аллифатического эпоксидного олигомера во всем исследованном интервале соотношений не наблюдается разрыхления структуры. Соответственно не меняется и скорость распространения акустических колебаний, определяющаяся плотностью упаковки и межмолекулярным взаимодействием.

Также остается практически постоянной степень набухания полимера в ацетоне, зависящая от тех же факторов. Прочностные показатели монотонно возрастают, что обусловлено введением в жесткую сетку гибких сегментов, способствующих делокализации напряжения.

В случае модификации тиоколом зависимость плотности упаковки сегментов сетки от содержания модификатора, как было показано, имеет экстремальный характер: до 10 вес.ч. плотность упаковки возрастает, при больших концентрациях происходит разрыхление структуры. Такая же зависимость характерна и для физико-механических свойств модифицированной тиоколом смолы. Скорость распространения ультразвука резко понижается, а степень набухания в ацетоне приблизительно с такой же скоростью возрастают по мере увеличения содержания тиокола. Прочностные показатели в той области, где происходит включение полисульфида в трехмерную сетку, возрастают, а по мере разрыхления структуры в области более высоких концентраций модификатора — поникаются.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии закономерной связи между изменением структуры при модификации эпоксидных смол по различным механизмам (молекулярному и структурному) и свойствами продуктов модификации. Выявление этой взаимосвязи необходимо для разработки основ направленного регулирования свойств реакционноспособных олигомеров.

Поступила в редакцию
22 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Shristie, Mod. Plast., 42, 134, 1965.
2. Е. М. Бляхман, С. В. Петряев, В. Д. Корсаков, Э. М. Гвиц, П. Е. Гофман, Д. А. Пилипенок, Высокомолек. соед., B10, 730, 1968.
3. K. Horie, H. Hinra, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1357, 1970.
4. И. М. Эрлих, Эпоксидно-тиокольные композиции для герметизации элементов электронной техники, ЛДНТП, 1968.
5. Ю. С. Краснобокий, В. П. Душенко, Инженерно-физический ж., 24, 499, 1973.
6. Р. М. Кессених, Л. А. Коршунова, А. В. Петров, Высокомолек. соед., A14, 416, 1972.
7. С. В. Петряев, Е. М. Бляхман, Д. А. Пилипенок, Э. М. Гвиц, П. Е. Гофман, Высокомолек. соед., A14, 1624, 1972.
8. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960, стр. 48.
9. A. Shimazaki, J. Polymer Sci., C 23, 555, 1969.
10. К. Н. Кан, А. Ф. Николаевич, Э. А. Мийлен, Высокомолек. соед., A17, 445, 1975.
11. И. Р. Ладыгина, Ю. А. Горбаткин, С. С. Епифанова, Высокомолек. соед., A12, 1349, 1970.