

УДК 541.64 : 539.3

**ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

*Н. А. Юрчко, В. А. Липская, И. М. Шологон,
В. П. Сорокин, Л. М. Богданова, Г. С. Заспинок,
В. И. Иржак, Б. А. Розенберг*

Изучены свойства эпоксидных полимеров, полученных отверждением диглицидных эфиров гидрохинона, резорцина и пирокатехина ароматическими диаминами — 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфонами. Показано, что существует корреляция между прочностью полимера и его топологической структурой, которая по-видимому влияет на характер надмолекулярной структуры полимера. Вместе с тем температура стеклования и соответственно внутренние напряжения являются однозначной функцией химической структуры полимера.

Формирование прочностных свойств сетки тесно связано с особенностями первичной структуры, определяемой строением исходных компонентов. В настоящей работе изучено влияние изомерии диаминов и глицидных эфиров дифенолов на температуру стеклования, внутренние напряжения и предельную прочность при растяжении отверженных композиций и сделана попытка связать эти характеристики с топологическими особенностями образования сетки, изученными методами золь-гель-анализа.

Диглицидные эфиры гидрохинона (ДГГ), резорцина (ДГР), пирокатехина (ДГП), перегнанные в высоком вакууме, с содержанием эпоксидных групп 37,0; 37,7; 36,2% соответственно отверждали очищенными перекристаллизацией из спирта ароматическими аминами — 3,3'—(I) и 4,4'-диаминодифенилсульфонами (II) в стехиометрическом соотношении функциональных групп в изотермических условиях по режиму: 4 часа при 130° и 8 час. при 150°. Указанный режим обеспечивает во всех случаях максимально возможную глубину отверждения, равную 98–99%. В полученных образцах определяли температуру стеклования T_g термомеханическим методом (нагрузка 12 кГ/см², скорость нагревания 2 град/мин), внутренние напряжения σ_{vn} — методом упругой балки [1]. Предельную прочность при растяжении σ и предельное относительное удлинение ε_{∞} получали из диаграмм растяжения на машине 1231 У-10. Точность измерения удлинения 0,001 мм. В измельченных на вибромельнице образцах отверженных смол определяли количество золя экстракцией ДМФ при комнатной температуре.

Электронно-микроскопические фотографии отверженных смол получали с поверхности сколов методом углеродно-платиновых реплик на электронном микроскопе ЭВМ-100Л. Поверхности сколов предварительно травили в газовом разряде аргона в течение 10 мин. при напряжении 0,8 кв и силе тока 3 ма на установке ВУП-2к.

Как видно из таблицы, химическая структура реагентов оказывает существенное влияние на выход золь-фракции: в случае орто-изомеров выход золь-фракции существенно повышается, мета- и пара-изомеры дают приблизительно одинаковый результат, причем это относится как к эпоксидному компоненту, так и к аминному, что связано, по-видимому, с повышенной склонностью к циклизации в случае орто-изомера. Действитель-

но, в работе [2] показано, что золь-фракция обогащена продуктами циклизации.

В случае орто-изомера наличие продуктов циклизации при реакции с амином II показано методом тонкослойной хроматографии [3], а в работе [4] — независимым методом, по изменению набухания и модуля упругости отверждаемых смол выше T_c найдено существенное уменьшение числа активных цепей в сетке на основе ДГП, что является, по мнению авторов, следствием интенсивной циклизации в системе. Но это означает, что в структуре сетки должна проявиться реакция циклизации,

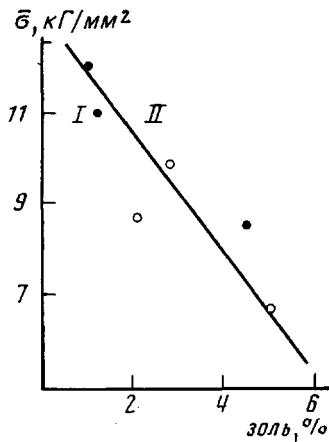


Рис. 1

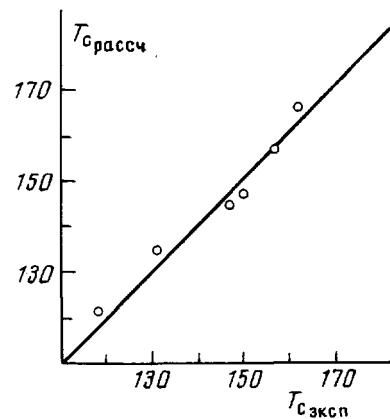


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прочности отверждаемой смолы от количества золя при отверждении аминами I и II

Рис. 2. Сопоставление экспериментальной и рассчитанной T_c

т. е. топологическая структура сетки зависит от химической изомерии исходных компонентов.

Сопоставление выхода золь-фракции, характеризующего топологическую структуру сетки, со свойствами материала показывает, что наблюдается четкая корреляция с прочностью полимера (рис. 1).

Можно было ожидать, что решающую роль в прочности играет собственно золь-фракция как пластифицирующий агент, и именно поэтому

Структура и свойства отверждаемых смол

Образец, №	Эпоксид	Амин	Золь при α_{∞} , %	T_c , °C	$\sigma_{\text{ви}}$	$\bar{\sigma}$	ϵ_{∞} , %
					kg/mm ²	kg/mm ²	
1	ДГГ	II	2,1	162	2,12	8,7	4,6
2	ДГР		2,8	156	1,48	9,9	5,7
3	ДГП		5,0	150	1,22	6,7	2,6
4	ДГГ	I	1,2	147	0,78	11,0	6,0
5	ДГР		1,0	131	0,55	12,0	4,9
6	ДГП		4,5	118	0,41	8,5	3,0

увеличение ее содержания приводит к падению прочности на разрыв. Однако ее пластифицирующая роль никак не проявляется на T_c полимера, между этими величинами отсутствует какая-либо корреляция. T_c является однозначной функцией химического состава [5–7], зависящей от когезионных свойств структурных единиц полимера. Ниже приведена проверка этого вывода на исследованных нами системах.

В ряде работ показано [6, 7], что корреляцию между структурой и величиной T_c полимера можно описать формулой

$$T_c = \frac{\sum a_i n_i T_i + Kp}{\sum a_i n_i}$$

где T_i — инкремент T_c данной структурной единицы, пропорциональный величине энергии когезии соответствующего гомополимера; a_i — число таких структурных единиц; n_i — число атомов, которое данная единица вносит в основную цепь полимера; p — число узлов; K — константа.

Таким образом, структурные единицы, составляющие изучаемые полимеры, отличаются величиной n_i . Для *пара*-, *мета*- и *ортого*-изомеров эпоксида они равны 4, 3 и 2, а для изомеров аминов I и II — 7 и 9 соответственно. В работе [7] показано, что инкременты для изомеров дизамещенных бензолов одни и те же ($\sim 520^\circ\text{K}$). Если считать одинаковыми инкременты для аминов, а остальные структурные единицы неизменными, то величину T_c можно выразить следующим образом:

$$T = \frac{2nT_1 + mT_2 + K'}{2n + m + 16} \quad (1)$$

где n принимает значение 4,3 или 2 для *пара*-, *мета*- и *ортого*-изомеров диэпоксида соответственно; m равно 9 или 7 для соответствующих аминов.

Легко показать, что в этом случае с разбросом 5% для T_1 — инкремента дизамещенного бензола, для T_2 — инкремента дифенилсульфона и K' — величины, учитывающей концентрацию узлов и неучтенных в первых двух членах структурных элементов (группы $-\text{CH}_2-$, $>\text{CHON}$, $-\text{O}-$), получаются постоянные значения: 580 (согласно работе [6] — 520), 760 и 3010°K .

Величины T_c , рассчитанные на основе этих инкрементов, хорошо совпадают с экспериментальными. Максимальная разница между этими величинами составляет 4° , что вполне укладывается в ошибки эксперимента (рис. 2).

Таким образом, можно считать, что и в данном случае величина T_c отражает химическую структуру полимера, причем степень спшивания (концентрация узлов) во всех случаях приблизительно одна и та же. Следовательно, пластифицирующая роль золь-фракции в данном случае никак не проявляется. По-видимому, это связано с подобием химической структуры полимера и макромолекул золь-фракции, приводящим к тому, что средняя энергия когезии материала не меняется в зависимости от количества золя.

Как явствует из экспериментальных данных, существует четкая корреляция между T_c полимера и внутренними напряжениями, измеренными методом консольной балки (таблица). Внутренние напряжения возникают только во время охлаждения полимера, причем напряжения нарастают линейно с понижением температуры (рис. 3, 4). Вблизи T_c уровень внутренних напряжений для всех полимеров один и тот же, так что закон изменения $\sigma_{\text{вн}}$ может быть выражен уравнением

$$\sigma_{\text{вн}} = \sigma_0 + \beta(T_c - T) \quad (2)$$

Совершенно очевидно, что возникновение $\sigma_{\text{вн}}$ в данном случае обусловлено разным коэффициентом объемного расширения полимера и материала консольной балки. И, поскольку, согласно уравнению (1), упругая сила, растягивающая подложку (балку), пропорциональна относительному удлинению растянутой пленки, внутреннее напряжение может быть выражено

$$\sigma_{\text{вн}} \doteq (\alpha_1 - \alpha_2)(T_c - T),$$

где α_1 , α_2 — коэффициенты объемного расширения подложки и полимера.

Таким образом, коэффициент пропорциональности β в уравнении (2) зависит от коэффициента объемного расширения полимера. А если в первом приближении считать справедливым уравнение Бойера [8]

$$\alpha_2 T_c = \text{const},$$

то отсюда следует, что $\beta \sim -T_c^{-1}$.

Если считать, что коэффициент объемного расширения связан с T_c уравнением Ахарони [9]

$$\Delta\alpha_2 = \frac{A}{T_c^{\frac{1}{n}} \left(\frac{\Delta T_R - T_c}{T_c} \right)^{\frac{1}{n}}},$$

где A — константа, T_R — гипотетическая температура, при которой разрушаются все межмолекулярные связи, пропорциональная T_c ; при этом

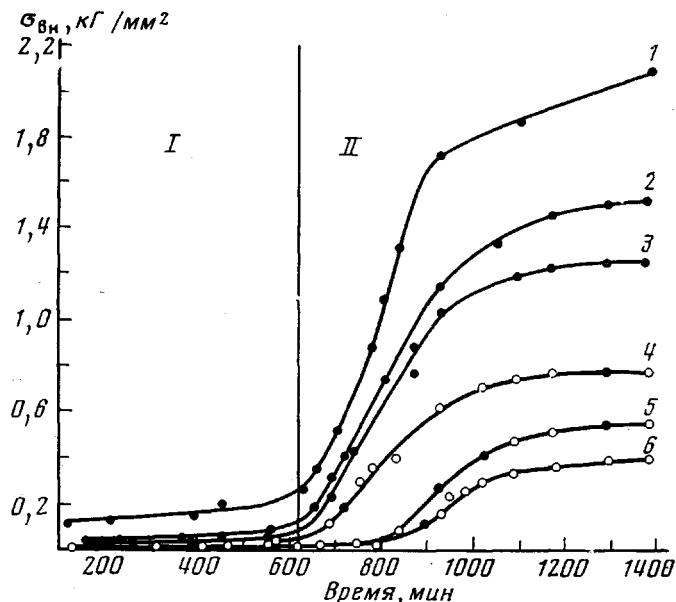


Рис. 3. Кинетика роста внутренних напряжений в процессе получения отверженного образца:

I — отверждение при 130° и термообработка при 150°; II — охлаждение полимеров от 150° до комнатной температуры. Здесь и на рис. 4 цифры у кривых — номера образцов в таблице

$\beta \sim T_c^{-1/2}$. На рис. 5 представлена зависимость β от T_c^{-1} и от $T_c^{-1/2}$. Отклонение от линейной зависимости в первом случае может быть объяснено, по-видимому, приближенностью уравнения Бойера.

Все изложенное выше означает, что величина внутреннего напряжения является однозначной функцией T_c . Более того, эта величина возникает только вследствие использования данного метода измерения, и ясно, что она отражает структуру полимера в той мере, в какой последняя определяет его T_c . Очевидно, подобные напряжения возникают в композициях в пленках связующего на поверхности волокон, если речь идет о стеклопластиках, и данная величина может вносить определенный вклад в прочность композиции. Однако к прочности самого связующего она, по-видимому, никакого отношения не имеет.

Таким образом, прочностные характеристики полимера как функция химического строения в значительной степени отражают топологическую

структурой даже при температурах, более низких, чем T_c , и не являются однозначной функцией жесткости или энергии когезии материала.

Если учесть, что в процессе образования трехмерной структуры формируется и надмолекулярная структура полимера, то можно ожидать прямой связи между первой и второй. И поскольку топология сетки, как сказано, в значительной степени зависит от химических свойств реагентов — их реакционной способности, склонности к побочным реакциям

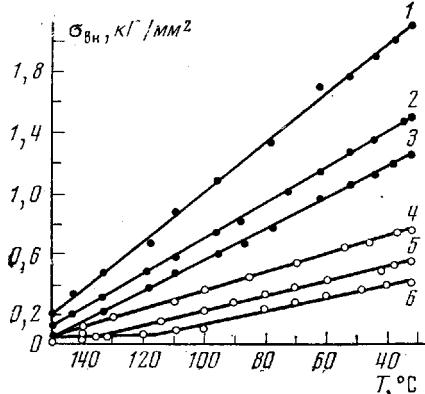


Рис. 4

Рис. 4. Изменение внутренних напряжений в зависимости от температуры

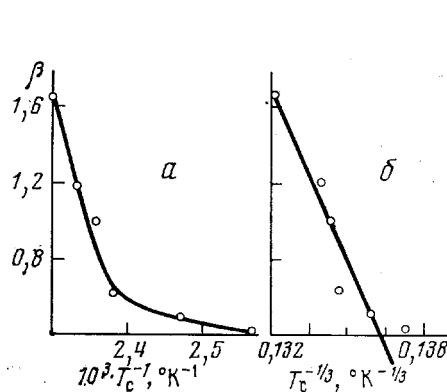


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента β от T_c^{-1} (a) и $T_c^{-1/3}$ (б)

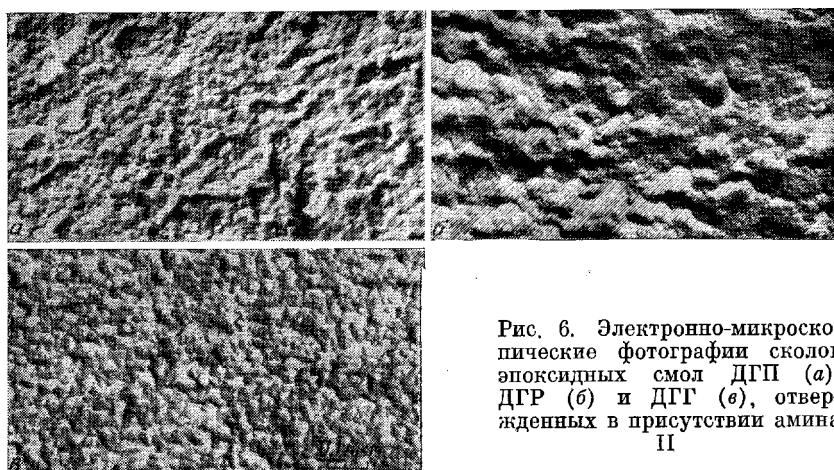


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии сколов эпоксидных смол ДГП (а), ДГР (б) и ДГГ (в), отверженных в присутствии амина II

и т. д., следует ожидать прямой связи между химической природой сомономеров и надмолекулярной структурой образующегося полимера.

На рис. 6 приведены фотографии надмолекулярных структур полимеров, полученных взаимодействием ДГП, ДГР, ДГГ с амином II. Сравнение показывает, что однородность полимера растет в ряду ДГП—ДГР—ДГГ. Видимо, в конечном счете именно разной надмолекулярной структурой и объясняется различная прочность материала.

Следует отметить, что надмолекулярная структура линейных полимеров, формирующаяся в процессе синтеза, может быть изменена при переработке материала или с помощью специальных методов.

В этом случае при одной и той же химической структуре исходных реагентов можно получить за счет воздействия теплового и механического поля разнообразные надмолекулярные структуры. В случае же трехмерных полимеров надмолекулярная структура из-за фиксации топологиче-

ской структуры сетки является необратимым образованием, в значительной мере однозначно определяемым химической структурой исходных реагентов. Поэтому надмолекулярная структура трехмерного полимера не может быть существенно изменена за счет каких-либо воздействий, и вопрос о методе синтеза полимера является в этом случае решающим.

Таким образом, рассмотренные в работе системы ярко иллюстрируют очень тесную связь трех уровней структуры — химического, топологического и надмолекулярного для трехмерного полимера.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. T. Санжаровский*, Высокомолек. соед., 2, 1698, 1960.
2. *Л. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. И. Иржак, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг*, Высокомолек. соед., A18, 1100, 1976.
3. *Ал. Ал. Берлин, Н. С. Веденякина, А. Н. Зеленецкий и др.*, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, «Наука», 1974, т. II, стр. 143.
4. *N. Nata, J. Kumanotani*, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2371, 1971.
5. *H. J. Weyland*, Polymer, 11, 498, 1970.
6. *R. Becker, J. Neumann*, Plaste und Kautschuk, 20, 809, 1973.
7. *R. Becker*, Plaste und Kautschuk, 22, 790, 1975.
8. *R. Simha, R. F. Boyer*, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
9. *F. M. Acharoni*, J. Macromolec. Sci., B9, 699, 1974.