

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1977

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Майзель Н. С., Барштейн Р. С., Гуринович Л. Н.,
Френкель М. Д., Рыжакова Л. В.**

Исследовано влияние различных количеств полиэфирного пластификатора — дибутилового эфира полидизтиленгликольмалеинатадипината, в котором варьировали соотношение малеиновой и адипиновой кислот, на физико-механические свойства в широком интервале температур и на степень поперечного спивания эпоксидных композиций на основе ЭД-20 и ДЭГ-1. Показано, что введение полиэфирного пластификатора приводит к образованию менее густой сетки поперечных химических связей и снижению температуры стеклования композиций. Установлен аномальный характер концентрационной зависимости разрушающего напряжения, предела вынужденной эластичности, модуля упругости и интенсивности релаксации напряжения.

Полиэфиры находят все более широкое применение для пластификации термопластов. Было показано, что дибутиловый эфир полидизтиленгликольдипината (ПДЭА-4) является пластификатором эпоксидной смолы [1]. Полиэфирные пластификаторы обеспечивают стабильность свойств пластифицированной системы, в то время как широко используемые в настоящее время диэфирные пластификаторы являются индивидуальными веществами и поэтому сравнительно легко извлекаются из композиций.

Цель настоящей работы — выяснение влияния химического состава полиэфирных пластификаторов и соотношения их компонентов (ненасыщенной и насыщенной кислот) на физико-механические свойства эпоксидных композиций.

Объекты исследования — эпоксидные композиции на основе смол ЭД-20 и ДЭГ-1, в которые добавляли дибутиловый эфир полидизтиленгликольмалеинатадипината (ПДЭАМ) в количестве 4,6 до 23%. Отвердитель — смесь метафенилендиамина с гексаметилендиамином. Относительные количества компонентов в композиции: ЭД-20 — 38,4, ДЭГ-1 — 42,5, отвердитель — 19,1%. Соотношение малеиновой (M) и адипиновой (A) кислот в полиэфире составляло: 0:4 (ПДЭА-4), 1:3 (ПДЭАМ₁), 2:2 (ПДЭАМ₂), 3:1 (ПДЭАМ₃).

Совмещение смолы с полиэфиром проводили в течение 10 мин. при 18—20°, после чего в композицию вводили отвердитель. Для снятия теплового эффекта реакции реакционную смесь перемещивали в течение 20 мин. при охлаждении на водянной бане, температуру которой поддерживали на уровне 18—20°. Смесь заливали в формы и подвергали термостатированию при 80° в течение 24 час.

Для исследуемых композиций определяли температуру стеклования T_c , физико-механические и релаксационные свойства. T_c находили из термомеханических криевых, полученных при растяжении под постоянной нагрузкой 5 кГ/см² и повышении температуры со скоростью 2 град/мин. Механические и релаксационные характеристики оценивали при растяжении на универсальной машине «Инстрон». Скорость растяжения при определении механических характеристик составляла 5 мм/мин. При исследовании релаксационных свойств скорость задания деформации составляла 50 мм/мин, время задания деформации соответствовало ~1 сек.

Исследование T_c исходной композиции и композиций с вышеуказанными полиэфирными добавками показало, что введение добавок приводит к снижению T_c .

На рис. 1, а представлена зависимость T_c от концентрации с полиэфирами. Видно, что характер кривых T_c — с изменяется при вариации соотношения М : А в полиэфире. При максимальном содержании ненасыщенной составляющей М : А = 3 : 1 (ПДЭАМ₃) в сополимере наблюдалась линейная зависимость T_c от концентрации пластификатора. Характер полученной зависимости формально может быть описан правилом Каргина — Малинского [2]. С уменьшением отношения М : А пластифицирующий эффект имеет предел, о чем свидетельствует независимость T_c от концентрации, начиная с концентрации ~14%. При полном отсутствии ненасыщенной составляющей в полиэфирном пластификаторе (ПДЭА-4) имеет

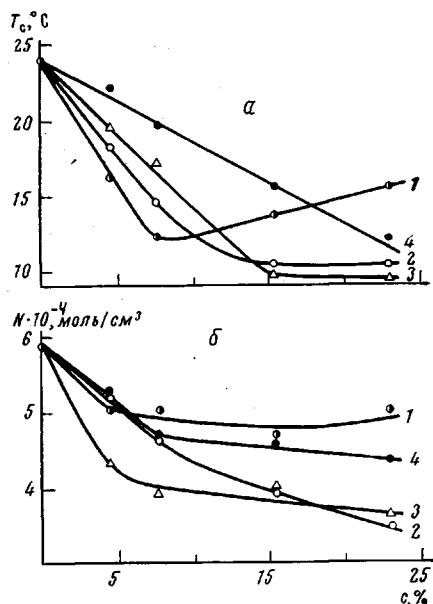


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_c (а) и степени поперечного сшивания (б) от концентрации полиэфира ПДЭА-4 (1), ПДЭАМ₁ (2), ПДЭАМ₂ (3) и ПДЭАМ₃ (4)

Рис. 2. Зависимость деформации при разрушении от $T - T_c$ при концентрациях ПДЭАМ₁ — 4,6 (1), 15,0 (2) и 23,0 (3)

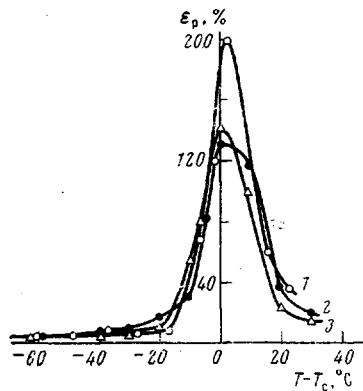


Рис. 2

место экстремальная зависимость. Такого рода зависимость наблюдалась и ранее [1]. Наибольший пластифицирующий эффект обеспечивает пластификатор, не содержащий двойных связей.

Использованные полиэфиры, имеющие в качестве концевых бутоксильные группы, не вступают во взаимодействие с эпоксидными группами. Это подтверждается следующим экспериментом: эпоксидную композицию смешивали с полиэфиром ПДЭА-4 и у полученной смеси определяли вязкость до и после прогревания при 80° в течение 24 час. (условия отверждения). При этом вязкость практически не изменилась (она возросла на 0,7%).

Можно предположить, что наличие двойных реакционноспособных связей приводит к химическому взаимодействию пластификатор — отвердитель. Для выяснения этого предположения исследовали степень поперечного сшивания эпоксидных композиций.

Степень поперечного сшивания оценивали числом цепей в единице объема и рассчитывали по равновесному модулю высокомодульности E_{∞} , который определяли из релаксационных зависимостей по равновесным значениям напряжений σ_{∞} , соответствующим различным уровням деформаций по методике, описанной ранее [3]. Расчет производили по формуле Уолла [4]: $E_{\infty} = 3NkT$, где N — число цепей в единице объема; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$.

На рис. 1, б представлены зависимости N от концентрации полиэфиров. Введение полиэфиров понижает степень поперечного спшивания композиций по сравнению с исходной смолой. Снижение наиболее эффективно до концентрации 5–8 %.

Механизм пластификации при введении ПДЭА-4, не содержащей двойных ненасыщенных связей, по-видимому, обычный и сводится к снижению вязкости системы, уменьшению межмолекулярного взаимодействия. При этом эффективность образования поперечных химических связей уменьшается.

Наличие в пластификаторе двойных связей открывает возможность другого механизма его действия. В случае монофункционального соединения ПДЭАМ₁ может произойти обрыв цепи. Пластификатор, содержащий би- и трифункциональные двойные связи, при взаимодействии с аминами может встраиваться в сетку, т. е. становиться элементом структуры сетки. Действительно, согласно полученным данным эффективность снижения степени поперечного спшивания у ПДЭАМ₁ ниже, чем у ПДЭАМ₁ и ПДЭАМ₂.

Сравнение влияния пластификаторов типа ПДЭА-4 и ПДЭМА на процесс структурирования показало, что тенденция к снижению степени поперечного спшивания более четко прослеживается для пластификаторов, содержащих двойные связи типа ПДЭМА. Очевидно, полиэфирные пластификаторы, содержащие двойные связи, правильнее называть модификаторами, поскольку они участвуют в химическом взаимодействии с компонентом композиции. Сопоставление значений степени поперечного спшивания с данными определения T_c для соответствующих композиций показало, что между ними нет однозначной связи. По-видимому, снижение T_c обусловлено двумя факторами: изменением эффективности межмолекулярного взаимодействия и уменьшением степени поперечного спшивания.

Для всех композиций исследовали механические характеристики — напряжение σ_p и деформацию ε_p при разрушении, предел вынужденной эластичности σ_v , модуль упругости E в температурном диапазоне -60 – $+50^\circ$, охватывающем стеклообразное и высокоэластическое состояния. Поскольку композиции характеризуются различными значениями T_c , сопоставление их свойств производили при температурах, равноотстоящих от T_c .

На рис. 2 представлена зависимость ε_p от $T - T_c$, которая является типичной для исследуемых объектов. Кривая проходит через максимум, соответствующий температурной области перехода ($T - T_c = 0$). Следует отметить, что величина ε_p наибольшая у композиции с 4,5 % пластификатора.

На рис. 3 показана зависимость ε_p и σ_p от концентрации пластификатора ПДЭАМ₁ в высокоэластической и в стеклообразной областях.

В высокоэластической области ($T - T_c = 20^\circ$) значения ε_p и σ_p с увеличением содержания пластификатора падают. Можно предположить, что уменьшение деформации при разрушении связано с уменьшением прочности до весьма низких значений, вследствие чего материал разрушается прежде, чем полностью реализуются его деформационные возможности.

В стеклообразной области ($T - T_c = -20^\circ$) ε_p имеет постоянное значение во всем исследуемом диапазоне концентраций. Зависимость σ_p (с) в стеклообразной, а также и в переходной области имеет экстремальный характер. Максимум лежит в области концентраций $\sim 5\%$. Аналогичный характер зависимости σ_p (с) наблюдали и для композиций, содержащих ПДЭА-4. В области концентраций до 5 % было отмечено также аномальное повышение предела вынужденной эластичности σ_v и модуля упругости (рис. 4).

Представляло интерес выяснить, существует ли связь между характер-

ром изменения механических и релаксационных свойств в зависимости от количества пластификатора. Релаксационные свойства оценивали по относительному спаду напряжения β на крутом участке изотермической релаксационной кривой по формуле [5]: $\beta = (\sigma_n - \sigma_k) / \sigma_n$, где σ_n — начальное напряжение в момент достижения заданной деформации, равной 2%; σ_k — конечное напряжение через 30 мин.

Концентрационная зависимость β представлена на рис. 4 при $T - T_c = -20^\circ$. Кривая проходит через минимум в области концентрации, равной ~5 %. Следовательно, экстремумы на кривых σ_p (c), σ_b (c), E (c), β (c)

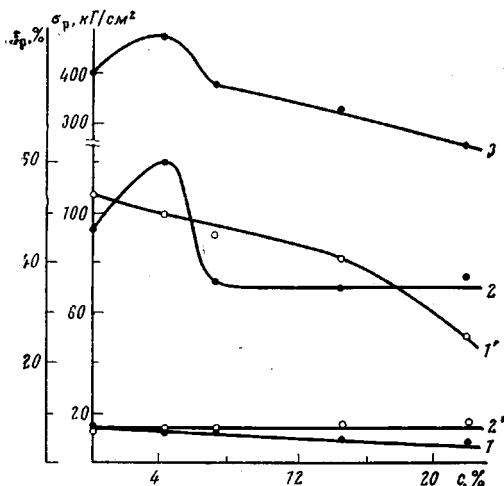


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость напряжения σ_p (1–3) и деформации ε_p (1'–2') при разрушении от концентрации ПДЭАМ₁ для $T - T_c$ при 20 (1, 1'), 0 (2, 2') и -20° (3)

Рис. 4. Зависимость относительного спада напряжения β (1), предела вынужденной эластичности σ_b (2) и модуля упругости E (3) от концентрации ПДЭАМ₁ при $T - T_c = -20^\circ$

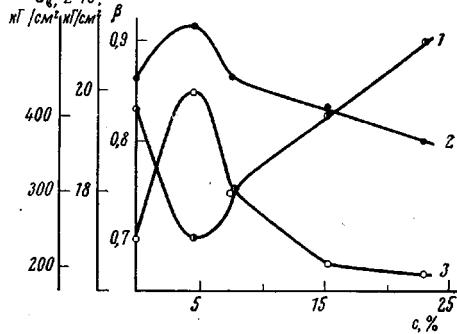


Рис. 4

совпадают. Таким образом, для исследуемых эпоксидных композиций в стеклообразном состоянии было установлено, что характер зависимости механических и релаксационных свойств от концентрации пластификатора экстремальный (эффект антипластификации); в высокоэластичной области экстремумы отсутствуют.

Экстремальный характер зависимости механических свойств от содержания пластификатора наблюдался для вулканизатов в высокоэластическом состоянии [6], термоэластов, жесткоцепных полярных полимеров в стеклообразном состоянии [7–10]. По-видимому, можно считать, что обнаруженный на эпоксидных композициях в стеклообразном состоянии эффект антипластификации, наблюдавшийся также для сшитых полиметакрилатов (11), характерен не только для термоэластов, но также и для реактопластов. Можно предположить, что в процессе образования пространственной структуры полимера в присутствии малых количеств пластификатора, вследствие уменьшения вязкости и повышения молекулярной подвижности, происходит упорядочение на надмолекулярном уровне. Дальнейшее увеличение концентрации пластификатора и соответственно рост молекулярной подвижности приводят к разупорядочению.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Барштейн, Е. Г. Лурье, М. Д. Френкель, Л. В. Рыжакова, Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1972, № 1, 37.
 2. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
 3. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Мозжечкова, Н. Ф. Пугачевская, Г. М. Авдеева, Механика полимеров, 1971, 963.
 4. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
 5. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
 6. В. Е. Гуль, Д. А. Фебюкин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 19, 287, 1957.
 7. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962.
 8. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
 9. W. Jackson, S. Coldwell, Advances Chem. Ser., 48, 185, 1965.
 10. З. Г. Иванова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 11, 1348, 1938.
 11. З. С. Белоконь, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1975.
-