

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫМИ КАУЧУКАМИ

*Штейнберг В. Г., Волков В. Н., Заспинок Г. С.,
Карцовник В. И., Мелентьев А. Г., Найдовский Е. С.,
Раппопорт Л. Я., Розенберг Б. А.*

Исследованы динамические механические свойства эпоксидной композиции на основе диглицидного эфира резорцина и 2,6-диаминопиридина, модифицированной полизифиуретановым каучуком А-2. Изучена зависимость параметров релаксационного спектра от концентрации модификатора. Наблюдаемые изменения связываются со встраиванием фрагментов молекул каучука в сетку полизепоксида.

Улучшение физико-механических свойств эпоксидных связующих путем их модификации является весьма актуальной задачей. Эффективными модификаторами, существенно повышающими статическую и ударную прочность частосшитых эпоксидных полимеров, могут служить каучуки [1]. Как правило, введение каучуков в частосшитые эпоксидные полимеры приводит к образованию гетерофазных систем, при этом диспергированные частицы каучука распределяются в эпоксидной матрице [1]. Гораздо меньше изучены гомофазные системы [2], хотя исследование последних представляет большой интерес для понимания механизма модификации частосшитых полизепоксидов хорошо совмещающимися каучуками. Важную роль играет структура материала и ее изменения в результате модификации как на уровне химического строения сетки и ее топологических особенностей, так и на уровне надмолекулярной структуры. В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры и релаксационных свойств гомофазной эпоксидно-каучуковой композиции.

Эпоксидная композиция была приготовлена на основе диглицидного эфира резорцина (ДГР) и 2,6-диаминопиридинина (ДАП). В качестве модификатора использовали полизифиуретановый каучук типа «Ацетур-2» (А-2) – продукт взаимодействия дивинилового эфира диэтиленгликоля со смесью уретансодержащего диола (полученного реакцией *n*-ксилилендиамина с этиленкарбонатом) и полимердиола – полидиэтиленгликольадипината [3]. В ИК-спектре каучука А-2 практически отсутствуют полосы поглощения, характерные для групп C=C и OH, и наблюдаются полосы поглощения сложноэфирных и уретановых групп.

Отверждение эпоксидной композиции проводили по ступенчатому режиму: 90° – 3 часа, 60° – 15 час., 90° – 2 часа, 130° С – 10 час. ДГР очищали перегонкой в вакууме 3·10⁻¹ tor/150° С. 10%-ный раствор ДАП в ацетоне кипятили с активированным углем и после фильтрования высаживали ДАП в избыток гексана, а затем сушили в вакууме до постоянного веса, т. пл. 121° С.

Электронно-микроскопические фотографии получали на электронном микроскопе ЭМВ-100Л методом углеродно-платиновых реплик с поверхностью сколов, предварительно протравленных на установке ВУП-2К в газовом разряде в атмосфере аргона в течение 10 мин. при напряжении 0,8 кВ и силе тока 3 мА.

Золь-гель-анализ проводили по методике [4], используя ацетон в качестве растворителя. Среднечисловые молекулярные массы определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации [5]. Полимерную часть продуктов реакции ДАП с А-2 препартивно выделяли методом гель-фильтрации на приборе «Waters-200». Спектральные измерения проводили на приборе UR-20 в областях 700–1800 и 2800–

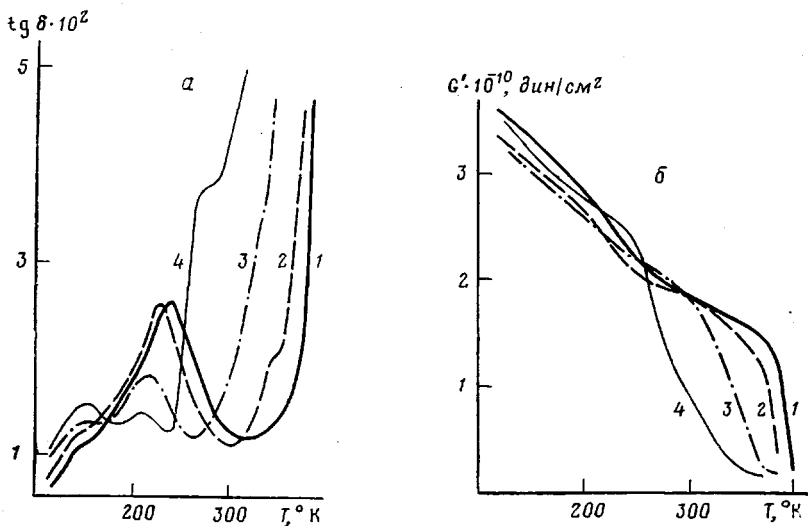


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и действительной части динамического модуля сдвига (б) полиэпоксида ДГР + ДАП с различным содержанием каучука А-2: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 50%

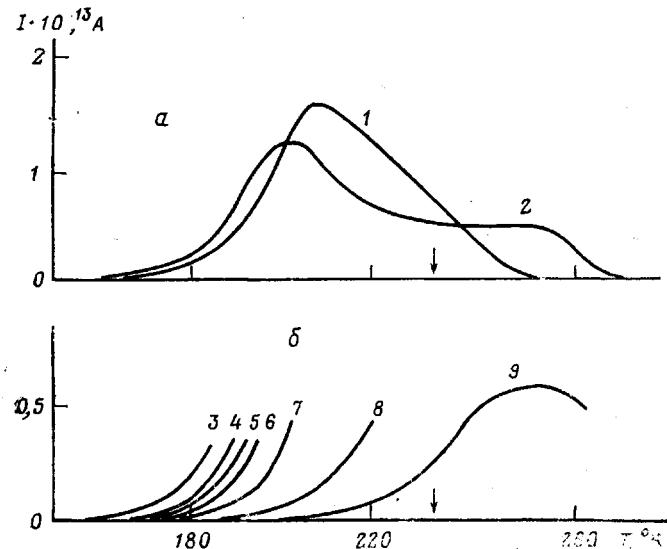


Рис. 2. Термограммы тока деполяризации для полиэпоксида ДГР + ДАП без добавки (1) и с добавкой 20% каучука А-2 (2–9). Кривые 3–9 получены путем последовательных частичных разрядов. Напряженность поляризующего поля 10 кВ/см, температура поляризации указана стрелкой, скорость нагревания 0,1 град/сек

4000 см^{-1} . В качестве образцов использовали мелко раздробленный порошок эпоксидной композиции, тщательно перемешанный с вазелиновым маслом. Динамический модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ измеряли методом свободных колебаний на вакуумном обратном крутильном маятнике в интервале температур 100–500° К на частоте $\sim 10 \text{ Гц}$. Дипольную релаксацию исследовали методом термически стимулированной деполяризации [6].

На рис. 1 (кривая 1) приведены результаты измерений температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и G' образцов исходной композиции ДГР – ДАП. Ре-

Т а б л и ц а 1
Температура стеклования и
 α' -перехода и степень
релаксации в композициях
ДГР+ДАП+А-2.

Содержание каучука, %	T_c , °К	T'_c , °К	$\Delta G/G$
0	373	—	0,496
5	353	300	0,490
20	343	280	0,400
30	336	264	0,392
50	322	238	0,360

Т а б л и ц а 2
Характеристика золь-фракции эпоксидно-каучуковых композиций

Содержание каучука, %	Выход золя, %	M_n
10	3,6	310
30	15,7	770
50	34,2	920

релаксационный спектр имеет характерный для эпоксидных полимеров [7] вид: наблюдаются две области, где наиболее интенсивно проявляются релаксационные процессы. Область выше 330° К с очень резким уменьшением модуля G' соответствует переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое (α -переход). Широкий максимум потерь в низкотемпературной области является суперпозицией по крайней мере двух процессов с температурами переходов ~ 150 ° К (γ -максимум) и 242° К (β -максимум). Последний наблюдался в полиэпоксидах различного состава, в частности в системе ДГР – этилендиамин на частоте ~ 11 Гц β -максимум наблюдался при 236° К [8]. Низкотемпературная релаксация проявляется также на термограммах тока термически стимулированной деполяризации (ТСД) исследованных образцов (рис. 2, кривая 1). Положение пика ТСД не зависит ни от температуры поляризации, ни от величины поляризующего поля E_a , а высота его линейно растет с увеличением E_a . Оценка энергии активации по начальным участкам кривых термотока, полученных методом частичного разряда [9], дает величину $H=0,58\pm 0,06$ эВ. Аналогичное значение было получено при изучении диэлектрических потерь в диановых смолах [10]. Указанные факты позволяют связать низкотемпературный максимум ТСД с процессом дипольно-групповой релаксации.

При введении каучука А-2 релаксационный спектр полиэпоксида существенно изменяется. Температура стеклования T_c с увеличением концентрации А-2 заметно понижается (табл. 1).

Кроме того, вблизи α -перехода появляется дополнительный α' -переход, температура которого T'_c с увеличением концентрации А-2 также уменьшается. Этот переход наиболее четко фиксируется на кривой $G'(T)$ и лишь при больших концентрациях каучука проявляется в виде плато на зависимости $\operatorname{tg} \delta(T)$ (рис. 1, кривая 4). Дополнительный переход проявляется и на термограммах тока ТСД эпоксидно-каучуковых композиций (рис. 2, кривая 2), причем его можно выделить в чистом виде путем частичного разряда (кривая 9). Поскольку α' -переход отсутствует в исходных образцах и сопровождается резким падением модуля (рис. 1, б, кривая 4), его можно связать с размораживанием сегментальной подвижности фрагментов, содержащих молекулы каучука. Тот факт, что области стеклования эпоксида и каучука А-2 сдвигаются относительно температур стеклования индивидуальных компонентов, свидетельствует об отсутствии в композиции молекул исходного каучука А-2 и частиц, содержащих этот каучук. Действительно, при получении эпоксидно-каучуковой композиции было установлено, что при температурах 90–130° С каучук быстро растворяется во всех соотношениях с ДГР, и отверженная композиция прозрачна вплоть до 50%-ного содержания каучука. Структура поверхности скола как исходной, так и модифицированной композиций (рис. 3) имеет четко выраженный глобулярный характер, причем с ростом концентрации каучука размер глобул увеличивается и рельеф поверхности ста-

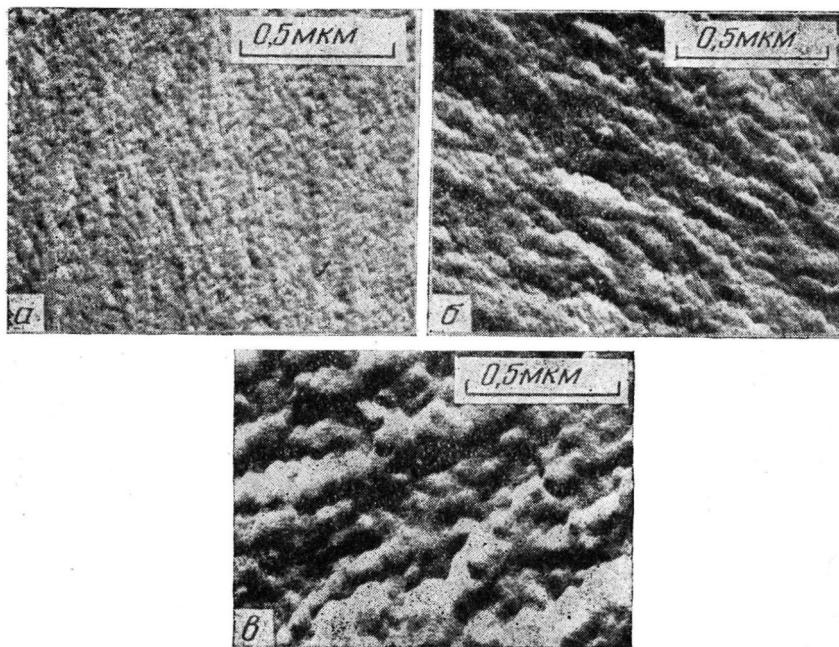
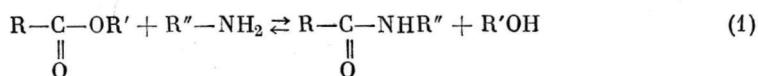


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии поверхностей скола композиции ДГР + ДАП с добавкой 0 (a); 5 (b); 20% (c) каучука А-2

новится более выраженным. Однородный характер структуры указывает на отсутствие частиц второй фазы. Последнее объясняется не только физической совместимостью компонентов, но и протеканием химических реакций, связывающих молекулы каучука с эпоксидной матрицей в процессе образования трехмерной сетки. На это указывает выход золя и молекулярные массы экстрагированных продуктов (табл. 2).

Анализ возможных реакций компонентов композиции, исходя из химического строения А-2, ДГР и ДАП, позволяет предположить, что в процессе отверждения весьма вероятно протекание реакций межцепочечного обмена [11] между сложно-эфирными группами А-2 и аминогруппами ДАП по схеме



Действительно, данные по кинетике модельной реакции А-2 с ДАП (1:1) при 120°С показывают, что при температуре отверждения происходит быстрое расщепление молекул каучука. Ниже приведены результаты определения молекулярной массы продуктов реакции.

Время реакции, мин.	0	15	30	60	120	180
M_n	2900	1350	1100	950	800	700

Малые молекулярные массы продуктов в конце реакции дают основание предположить, что большая часть сложноэфирных групп расходуется на реакцию с ДАП. Об этом свидетельствует и усиление во времени характерной для амидной группы полосы поглощения 1650 см^{-1} в ИК-спектре продуктов этой реакции. Появление указанной полосы при введении каучука в эпоксидную композицию подтверждает интенсивное протекание реакции (1) в процессе отверждения эпоксидно-каучуковых композиций.

Расщепление молекул каучука и взаимодействие его функциональных

групп (вторичных аминных, амидных, спиртовых) с эпоксидными должно привести к встраиванию фрагментов каучука в сетку эпоксидной матрицы, а уменьшение числа аминных групп отвердителя в результате реакции (1), изменяя стехиометрию ДГР+ДАП, может вызвать нарушение топологической структуры сетки и увеличить ее дефектность за счет увеличения числа свободных концов и уширения распределения циклов по размерам. Изменения релаксационного спектра подтверждают сделанные выше предположения об изменении структуры сетки. Так, положение γ -максимума при введении каучука не меняется, тогда как высота его с увеличением концентрации А-2 растет (рис. 4, кривая 3). β -Пик при этом

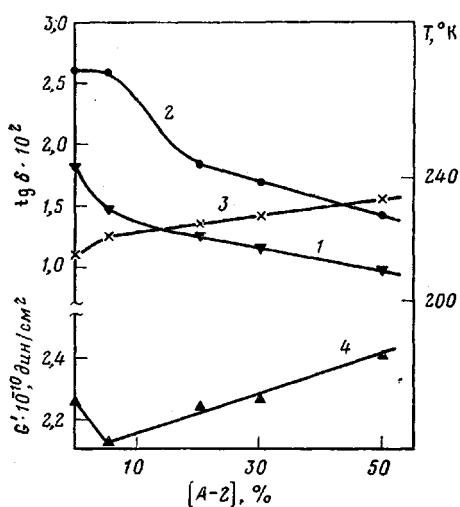


Рис. 4. Зависимость температуры (1) и высоты (2) β -максимума, высоты γ -максимума (3) и модуля сдвига при 240°K (4) от содержания каучука А-2 в эпоксидно-каучуковой композиции

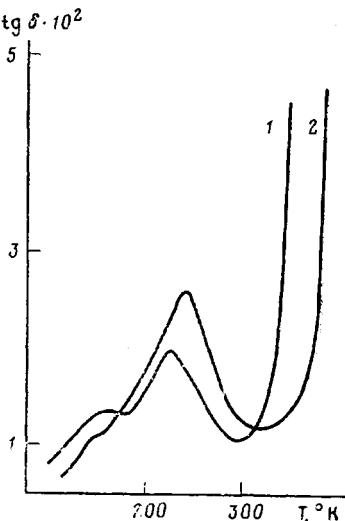


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полимера ДГР+ДАП: 1 – недоотверженная композиция, степень конверсии 85%; 2 – полностью отверженная композиция

смещается в сторону более низких температур, и, начиная с 5% А-2, заметно падает его интенсивность (рис. 4, кривые 1, 2). Уменьшается также и общая степень релаксации $\Delta G/G = (G_{140}/G_{240}) - 1$, где G_{140} и G_{240} – значения модуля сдвига при 140 и 240°K соответственно. Аналогичное поведение β -максимума наблюдается на термограммах тока ТСД (рис. 2), причем энергия активации процесса дипольно-групповой релаксации уменьшается с $0,58 \text{ эВ}$ для исходной композиции до $0,47 \text{ эВ}$ для образцов, содержащих 20% А-2.

Как уже отмечалось, β -максимум является характерным для эпоксидных полимеров [7, 8] и связан с подвижностью гибких оксиэфирных звеньев, содержащих гидроксильную группу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$. Размораживанием подвижности этих звеньев объясняется и дипольно-групповая релаксация [10]. В таком случае сдвиг β -максимума в сторону низких температур и уменьшение его энергии активации (по данным ТСД) отражает увеличение подвижности части эфирных звеньев за счет встраивания гибких фрагментов молекул каучука в сетку полимера. Об увеличении молекулярной подвижности свидетельствует и заметное уменьшение модуля сдвига в стекле (рис. 4, кривая 4) при малых концентрациях каучука. При увеличении концентрации А-2 за счет реакции (1) стехиометрия композиции изменяется в сторону увеличения концентрации эпоксидных групп, уменьшая тем самым степень сшивания. В результате уменьшается число кинетических единиц, дающих вклад в

β -максимум. В то же время γ -максимум, который можно связать с подвижностью свободных концов сетки [12], растет. Аналогичное поведение γ - и β -пиков наблюдается и в недоотверженной композиции ДГР — ДАП (рис. 5). Модуль сдвига G_{240} при концентрации А-2 выше 5% растет (рис. 4, кривая 4), что согласуется с наблюдавшейся ранее «аномальной» зависимостью динамического модуля упругости эпоксидных полимеров от степени спшивания [7]. При больших концентрациях каучука более редкая сетка, содержащая большое число гибких фрагментов высокополярного каучука А-2, допускает более плотную упаковку цепей. При этом увеличивается вероятность образования прочных водородных связей между оксиэфирными и карбонильными группами каучука и гидроксилами эпоксидной сетки. В результате межмолекулярное взаимодействие растет, растет и модуль сдвига стекла, а подвижность части эфирных звеньев молекулы эпоксида затрудняется, и они не вносят вклад в β -релаксацию.

Таким образом, приведенные результаты однозначно указывают на химическое взаимодействие компонентов эпоксидной композиции с введенным в нее каучуком при одновременном дроблении его на фрагменты, что приводит к образованию гомофазной композиции. Изменение свойств в процессе модификации вызвано как увеличением гибкости межузловых цепей за счет встраивания в них фрагментов молекул каучука, так и изменением степени спшивания в результате расходования части отвердителя на реакцию с каучуком.

Отделение Института химической физики
АН СССР
Институт физики твердого тела АН СССР

Поступила в редакцию
19 XII 1977

Литература

1. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Голда, «Химия», 1974, стр. 259.
2. Е. М. Готлиб, Р. С. Киселева, Ю. А. Соколова, В. А. Воскресенский, Изв. вузов, Химия и химич. технолог., 18, 1270, 1975.
3. Л. М. Волкова, Г. В. Королев, Ф. И. Дубовицкий, И. И. Тростянская, Л. Я. Раппопорт, Г. П. Петров, М. Ф. Шостаковский, Р. Д. Якубов, С. М. Максимов, Авт. свид. 518506, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 23.
4. Л. М. Бозданова, Г. С. Домашнева, В. И. Иржак, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., А18, 1100, 1976.
5. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
6. С. М. Батурина, Г. Б. Манелис, А. Г. Мелентьев, Э. М. Надгорный, Ю. А. Ольхов, В. Г. Штейнберг, Высокомолек. соед., А18, 2461, 1976.
7. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
8. N. Hata, J. Kumanotani, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2371, 1971.
9. R. A. Creswell, M. M. Perlman, J. Appl. Phys., 41, 2365, 1970.
10. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, Высокомолек. соед., А12, 1544, 1970.
11. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1974.
12. T. Hirai, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3145, 1972.

THE STRUCTURE AND RELAXATION PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITIONS MODIFIED BY POLYESTER URETHANE RUBBERS

Shteinberg V. G., Volkov V. P., Zaspinok G. S., Kartsovnik V. I.,
Melentiev A. G., Naidovsky E. S., Rappoport L. Ya., Rozenberg B. A.

Summary

The dynamical and mechanical properties of epoxy composition based on diglycidic ester of resorcinol and 2,6-diamino pyridine modified by polyester urethane rubber grade A-2 have been investigated. The dependence of the relaxation spectrum parameters on modifier concentration has been studied. The changes observed are related to the implantation of the fragments of rubber molecules into the polyepoxide network.