

УДК 541.64 : 536.4

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ  
ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЩЕГО И ЕЕ СВЯЗЬ СО СВОЙСТВАМИ  
НАПОЛНЕННОГО ПОЛИМЕРА**

*Филлинов Е. М.*

Рассмотрено изменение температуры стеклования  $T_c$  эпоксидного связующего при наполнении его стеклянными микросферами. Показано, что в противоположность большинству случаев повышения  $T_c$  эпоксидных смол при наполнении для рассматриваемой системы характерно существенное снижение  $T_c$ . Анализ снижения  $T_c$  проведен с учетом адсорбционно-адгезионного взаимодействия компонентов связующего с поверхностью наполнителя. Показано, что между эффектом изменения  $T_c$  при наполнении и свойствами композиционного материала имеется непосредственная связь.

Изменение температуры стеклования  $T_c$  полимеров при введении в них наполнителей связывается с образованием граничных слоев, отличающихся структурой и свойствами по сравнению с характеристиками полимера, находящегося вне сферы влияния поверхности наполнителя [1–3].

Выполнен ряд работ [4–11], в которых в той или иной связи рассматривается обусловленное введением наполнителя изменение  $T_c$  полимеров сетчатого строения. Причины различного характера изменения  $T_c$  эпоксидных полимеров при введении в них однотипных наполнителей при этом не рассматривались. Другим вопросом, представляющим особый интерес и почти неизученным, является нахождение связи наблюдаемых изменений  $T_c$  со свойствами наполненных систем, характеризующими их практическую ценность. Рассмотрение указанных вопросов составляет содержание статьи.

Объектом исследования служил композиционный материал на основе эпоксидного связующего, в качестве которого использовали эпоксидную смолу ЭД-20, модифицированную алифатической смолой ЭТФ-10 и отверждющую олигоамидом марки Л-19. В качестве наполнителя применяли полые микросфера из натриевоборосиликатного стекла со средним диаметром 70 мкм и удельной поверхностью  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отверждение наполненного связующего проводили обычным способом. Степень отверждения и температуру стеклования определяли из термомеханических кривых, снимаемых в режиме постоянно приложенной нагрузки при подъеме температуры со скоростью 1 град./мин. Водопоглощение определяли на образцах кубической формы с длиной ребра 20 мм, а также дисках толщиной 2 и диаметром 50 мм.

Определение зависимости  $T_c$  от содержания наполнителя показало, что в противоположность большинству случаев наблюдаемого повышения  $T_c$  при наполнении эпоксидных смол [4–7] в рассматриваемом случае наблюдается ее снижение, а характер зависимости  $T_c$  от содержания наполнителя близок к линейному.

Повышение  $T_c$  при наполнении эпоксидных смол обычно объясняется уменьшением молекулярной подвижности и характера упаковки макромолекул в граничных слоях полимера по аналогии с результатами исследований, выполненных в работе [1]. Вполне очевидно, что наблюдаемое в нашем случае снижение температуры перехода нельзя объяснить только из таких представлений.

Для выяснения причин снижения  $T_c$  и установления ее связи с изменениями структуры полимера была рассмотрена зависимость  $T_c$  ненаполненного и наполненного связующего от содержания отвердителя. Из приведенных на рис. 1 данных видно, что различие в  $T_c$  между ненаполненным и наполненным полимером наблюдается только в определенном интервале содержания отвердителя. Поскольку изменение  $T_c$  является результатом взаимодействия полимера с наполнителем, то анализ явления целесообразно начать с особенностей взаимодействия эпоксидных смол со стеклом.

Известно, что начальной стадией взаимодействия полимер — наполнитель является адсорбция полимера, которая во многом определяет структуру граничного слоя полимера [12]. Снижение адсорбции эпоксидной смолы при удалении с поверхности гидроксилсодержащего наполнителя гид-

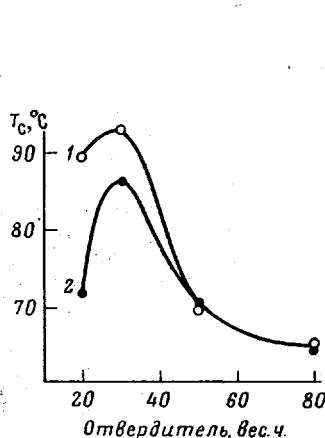


Рис. 1

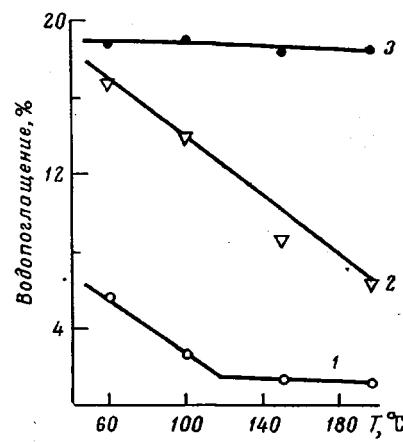


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования ненаполненного (1) и наполненного стеклянными микросферами (2) эпоксидного связующего от содержания отвердителя

Рис. 2. Зависимость водопоглощения наполненного материала от температуры отверждения при содержании отвердителя в связующем 20 (1), 50 (2) и 80 вес. ч. (3)

роксильных групп свидетельствует, что центрами адсорбции со стороны такого типа наполнителей являются гидроксильные группы [13]. При определенных условиях в результате взаимодействия эпоксидных групп связующего с гидроксильными группами на поверхности стекла образуются адгезионные связи химической природы [14].

Очевидно, что вследствие такого взаимодействия эпоксидных групп расход отвердителя в реакциях отверждения падает и, учитывая резко выраженную зависимость  $T_c$  от содержания отвердителя для ненаполненного связующего (рис. 1, кривая 1), снижение  $T_c$  при наполнении можно объяснить изменением соотношения функциональных групп в отверждающейся системе.

При содержании отвердителя выше 50 вес. ч. эпоксидные группы не участвуют в образовании химических адгезионных связей, что обусловлено, по-видимому, не только избыточным содержанием отвердителя, но и различной энергией активации процесса взаимодействия смолы — стекло и процесса отверждения. Поэтому при указанных содержаниях отвердителя  $T_c$  связующего, отверженного в присутствии наполнителя, не изменяется.

Таким образом, отмеченная впервые в работах [6, 15] избирательная адсорбция компонентов связующего и участие функциональных групп в адсорбционном взаимодействии, очевидно, типичное явление для эпоксидных связующих, если природа поверхности наполнителя обеспечивает сильное

специфическое взаимодействие. При этом, как показывают результаты работ [5, 6] и наши данные, возможно как повышение, так и снижение  $T_c$  при наполнении.

Характер изменения  $T_c$  определяется, очевидно, характером влияния избытка или недостатка соответствующего компонента на эту характеристику. Необходимо, однако, отметить, что даже при наличии химического взаимодействия между полимером и наполнителем, приводящего к изменению стехиометрии процесса отверждения, одновременно возможно и ограничение молекулярной подвижности, обусловленное образованием физических адсорбционных связей, более типичных в общем случае и составляющих основную долю в спектре адгезионных сил. Эффект изменения  $T_c$  при наполнении определяется суммарным влиянием этих факторов и, по всей вероятности, этим можно объяснить наблюдаемое увеличение или уменьшение  $T_c$  при использовании одинаковых наполнителей, но различных отвердителей, определяющих структуру отверженного продукта. Нес изменность температуры стеклования при введении наполнителя можно, очевидно, объяснить в рамках концепции [3], согласно которой прирост  $T_c$  определяется наряду с другими факторами отношением энергии когезии и взаимодействия полимер — наполнитель, т. е. учитывающей как характер взаимодействия, так и структуру полимера. При заданном химическом строении полимера и поверхности наполнителя, обеспечивающих химическое взаимодействие, величина изменения  $T_c$  определяется степенью участия функциональных групп, при взаимодействии которых образуется сеть полимера, в адгезионном взаимодействии. Так, при наполнении используемого в данной работе связующего более высокодисперсным наполнителем — аэросилом, снижение  $T_c$  составило  $40^\circ$ , т. е. величину, с которой необходимо считаться при обеспечении такого свойства, как теплостойкость композиционного материала. Таким образом, в некоторых случаях сам факт изменения  $T_c$  существен для характеристики свойств наполненного полимера.

Однако в большинстве случаев эффект изменения  $T_c$  незначителен, и наибольший интерес представляет нахождение связи между изменениями  $T_c$  и свойствами наполненного материала в целом. Поскольку изменение температуры стеклования является результатом адгезионного взаимодействия, то предполагалось, что прирост  $T_c$  может быть характеристикой адгезии [1]. Однако в общем случае эффект изменения  $T_c$  не может быть характеристикой адгезии [16], так как изменение подвижности может быть вызвано не только энергетическим взаимодействием, но и энтропийным фактором [16].

Из вышеприведенного можно видеть, что в данном случае такая связь имеется и подтверждается изучением сорбционных свойств наполненного полимера.

На рис. 2 приведена зависимость водопоглощения наполненного материала от температуры отверждения при различном содержании отвердителя в связующем композиционного материала (степень наполнения при этом одинакова и составляет 60 об. %).

Значительно большая величина водопоглощения материала, полученного при высоком содержании отвердителя, еще раз указывает на физическую природу адгезионных связей, легко разрушаемых водой и обуславливающих высокое водопоглощение. При таком содержании отвердителя, как уже отмечалось выше, отсутствует химическое взаимодействие с участием функциональных групп связующего и как следствие этого эффект снижения  $T_c$  (рис. 1).

Различный ход температурной зависимости водопоглощения (рис. 2) указывает, что при содержании отвердителя, обеспечивающем химическое взаимодействие полимера со стеклом, последнее возможно лишь при повышенной температуре, что также согласуется с имеющимися данными [14].

Отметим, что различие в водопоглощении наполненных полимеров отражает различную природу адгезии на границе раздела [17] и не является следствием различной степени отверждения связующего и его структуры. Так, отношение равновесных значений водопоглощения ненаполненных связующих при содержании отвердителя 80 и 20 вес.ч. составило 1,7, тогда как для наполненных материалов водопоглощение различается более чем в 10 раз.

Естественно, что в общем случае невозможно судить об адгезии по изменению  $T_g$ , поскольку необходимо знание причин, вызывающих ее изменение. Наибольший интерес полученные данные представляют в том отношении, что они достаточно убедительно подтверждают важную роль поверхностных явлений в формировании свойств композиционных материалов и показывают, что адгезионные свойства определяются характером межфазных сил [18]. Известно, что такая точка зрения разделяется не всеми исследователями.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
24 X 1977

#### Литература

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
3. Ю. С. Липатов, Сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 3.
4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Н. Г. Попова, И. М. Носалевич, Высокомолек. соед., Б16, 519, 1974.
5. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носик, Высокомолек. соед., А15, 612, 1973.
6. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носик, Высокомолек. соед., А15, 1080, 1973.
7. Р. М. Султанов, В. Г. Хозин, В. А. Воскресенский, М. С. Гуренков, Высокомолек. соед., Б17, 857, 1975.
8. Ю. С. Липатов, В. Ф. Родосецкий, В. Ф. Бабич, Сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 32.
9. T. Lewis, L. Nielsen, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1449, 1970.
10. J. Manson, E. Chiu, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1973, N 41, 95.
11. M. Ebdon, J. Williams, O. Delatjicki, J. Polymer Sci., B12, 1155, 1974.
12. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
13. Б. И. Тульбович, Э. И. Приймак, Ж. физ. химии, 43, 960, 1969.
14. Л. И. Голубенкова, С. Н. Никонова, А. Н. Шабадаш, М. С. Акугин, Пласт. массы, 1966, № 3, 45.
15. Е. Б. Тростянская, В кн. Наполнители полимерных материалов, МДНТП, 1969, стр. 3.
16. Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и модификация полимеров, «Наука», 1976, стр. 175.
17. Е. М. Филиппов, И. В. Шамов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А15, 441, 1973.
18. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 38.

---

#### INFLUENCE OF FILLER ON GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF EPOXY POLYMER AND ITS RELATION WITH THE PROPERTIES OF A FILLED POLYMER

Filyanov E. M.

#### Summary

Variation of the glass-transition temperature  $T_g$  of an epoxy polymer during its filling with glass microspheres has been considered. It has been shown that in contrast to the majority of the cases of increasing in  $T_g$  of epoxy resins during filling, for the system in question a considerable decrease in  $T_g$  is a characteristic feature. The analysis of decreasing  $T_g$  has been carried out with the consideration of the adsorptive-adhesive interaction between the components of a resin and the surface of a filler. It has been shown that there is a direct relation between the effects of  $T_g$  variation during filling and the properties of composite.