

~200 Å/сек. В случае ДФХТ скорость роста полимерной пленки оказалась необычайно высокой — около 2000 Å/сек. Объяснить такое экстремальное значение пока не представляется возможным, однако оно может быть следствием увеличения цепи сопряжения α,β -дифтор- β -хлорвинильной группы по отношению к тиофеновому кольцу. Для полученных полимеров были определены брутто-формулы «элементарного звена» по данным элементного анализа и сняты ИК-спектры (в таблетках с KBr [3]). Результаты элементного анализа полимеров представлены в таблице, а на рисунке — их ИК-спектры. Полученные полимеры обладают достаточно хорошими изоляционными свойствами в тонком слое. Например, электросопротивление пленки из ДФХТ толщиной ~0,4 мкм составляет 10^{12} — 10^{13} ом, удельное объемное сопротивление для пленок из тиофена, ВТ и ДФХТ — порядка 10^{16} — 10^{17} ом·см, а пробивное напряжение — выше 10^6 — 10^7 в/см.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Т. Скворцова, Л. А. Шуляк, Г. Е. Паршакова, А. С. Нахманович, Химия гетероциклич. соед., 3, 446, 1967.
2. В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук. Успехи химии, 36, 1380, 1967.
3. Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Щуров, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., A9, 2414, 1967.

УДК 541(64+515)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК

Дадали А. А., Волков В. И., Глотова Ю. К.,
Иржак В. И., Кафровник В. И., Рогинская Г. Ф.,
Розенберг Б. А.

Присутствие наполнителя является решающим фактором в формировании пространственной структуры композиционных материалов, основанных на трехмерных полимерах, и в определении свойств этих композиций. Можно предположить, что добавка активно влияет на процесс синтеза и тем самым на топологическую структуру полимерной матрицы. Вместе с тем при объяснении причин сильного влияния небольшого количества добавок наполнителя на свойства композиционного материала исходят, как правило, из данных, почерпнутых из изучения композитов, основанных на линейных полимерах, которые получены простым смешиванием компонентов системы [1, 2]. Например, полагают [3], что механизм действия добавок каучука в композициях на основе эпоксидных материалов тот же, что и в случае ударопрочного полистирола, т. е. считают, что эпоксидная матрица при любых добавках каучука тождественна полимеру, полученному в отсутствие второго компонента.

Оценить вклад в сумму свойств композиционных материалов со стороны каждой из компонент — задача сложная. Многочисленные экспериментальные данные привели к выводу [1, 4, 5], что важную роль играет пере-

ходный слой между фазами, толщина которого может составлять величину 1000 Å. Это значит, что объем вещества, входящего в переходную область, составляет величину менее 1% от объема наполнителя с размером частиц порядка 1 мкм. Ясно, что существенного вклада в общую сумму свойств переходный слой внести не может.

Последние исследования по структуре и свойствам взаимопроникающих сеток [4, 6] показывают, что структура сетчатого материала, образующегося в матрице другого, существенно зависит от способа формирования, а значит и структуры последнего. Эти данные указывают на ту роль, которую могут играть ингредиенты в процессе синтеза и тем самым в формировании топологической структуры трехмерного полимера.

Очевидно, что присутствие наполнителя должно повлиять на макромолекулярную динамику каждой из компонент композиции. Влияние добавок на молекулярную подвижность в каждой из фаз можно исследовать методом спиновой метки [7]. В отличие от широко распространенного метода спинового зонда [8] метка не может мигрировать по объему образца и концентрироваться в более рыхлых местах, а локализуется в области полимерного сегмента, к которому химически присоединен радикал. Метод спиновой метки позволяет исследовать молекулярную подвижность в каждой из компонент композиции в отдельности.

В данной работе исследована композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и несовмещающегося со смолой каучука ПДИ-ЗА с $M=3000$. Процесс отверждения проводили по режиму, обеспечивающему максимальную глубину реакции. Для исследования свойств компонентов эпоксидно-каучуковой композиции были получены полимеры с меченым каучуком и меченой эпоксидной матрицей. В качестве метки использовали нитроксильный радикал, содержащий аминную функциональную группу, которая реагировала с эпоксидной группой (каучук также содержал эпоксидные группы).

Спектры ЭПР снимали на спектрометрах ЭПР-В и «Varian E-4» в условиях, далеких от насыщения, при амплитуде высокочастотной модуляции 0,3 гс. Запись спектров спин-меченого каучука под давлением проводили с помощью супергетеродинного спектрометра ЭПР с длиной волн $\lambda=1,25 \text{ см}$ [9] с использованием составного кристалл-резонатора из кварца в камере высокого давления с волноводным вводом СВЧ-мощности. Частота модуляции составляла 50 гц, амплитуда модуляции 0,5 гс. Гидростатическое давление измеряли манганиновым тензодатчиком сопротивления. Точность терmostатирования $\pm 1^\circ$. Времена корреляции вращательной диффузии метки в области медленного движения определяли методами [10, 11]. Концентрация метки составляла $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ спин/см}^3$.

В качестве жидкости, передающей гидростатическое давление, применяли трансформаторное масло. В процессе гидростатического сжатия возможна пластикации полимера жидкостью, поэтому образец каучука запаивали в полиэтиленовую ампулу.

Как показано на рис. 1, свойства полимеров меняются немонотонно с увеличением содержания каучука в композиции: максимальное значение статического модуля упругости и прочностных показателей приходится на состав, содержащий $\sim 5\%$ добавки. Обычно увеличение модуля композиции приписывают «антипластифицирующему» действию добавки [3, 12, 13]. Однако отсутствие совместимости и большие размеры частиц каучука (десятка микрон) позволяют сомневаться в действии механизмов, обычных для антипластификации линейных полимеров соответствующими низкомолекулярными агентами [13].

На рис. 2 показаны температурные зависимости времен корреляции вращения метки, присоединенной к каучуку, для чистого каучука и для каучука, находящегося в застеклованной эпоксидной матрице. Как видно, в композиции времена корреляции больше по сравнению с временами корреляции метки, определенными в свободном каучуке. В области температуры стеклования T_c эпоксидной матрицы $\sim 160^\circ$ наблюдается излом температурной зависимости времени корреляции вращения метки каучука. Интересно, что ниже T_c эпоксидной матрицы энергия активации $E_a = -2 \text{ ккал/моль}$, т. е. совпадает с E_a вращения метки в чистой застеклован-

ной эпоксидной смоле. Замедление молекулярной динамики в каучуке, находящемся в композиции, по сравнению со свободным каучуком может быть связано с проявлением избыточного давления на каучуковую фазу со стороны эпоксидной матрицы при спшивании [14]. Действительно, исследование

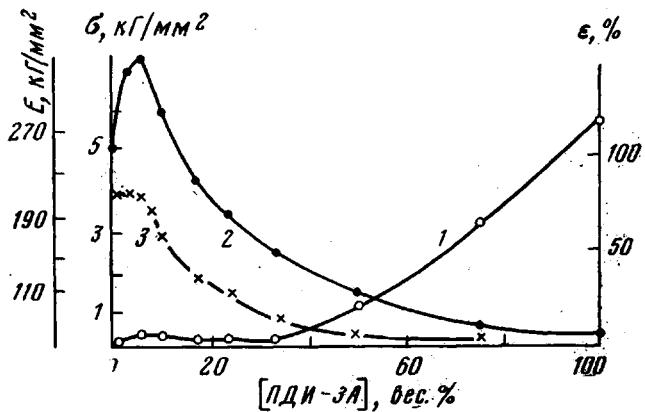


Рис. 1. Механические свойства композиции в зависимости от содержания в композиции ПДИ-ЗА+ЭД-20:

1 — относительное удлинение при разрыве ϵ , 2 — предел прочности при растяжении σ , 3 — модуль упругости E

дование вращательной подвижности в каучуке под давлением показало, что при увеличении внешнего гидростатического давления времена корреляции вращательной диффузии увеличиваются (рис. 3). Избыточное давление на каучуковую фазу со стороны матрицы, таким образом, аналогично действию внешнего гидростатического давления, нижняя граница которого ~ 2 кбар.

С другой стороны, увеличение времени корреляции вращения метки в эпоксидной компоненте системы при увеличении содержания каучука в композиции (рис. 4) указывает на уменьшение молекулярной подвижности в самой матрице. Трудно представить, что малые добавки мягкого материала столь существенно изменяют молекулярную подвижность за-

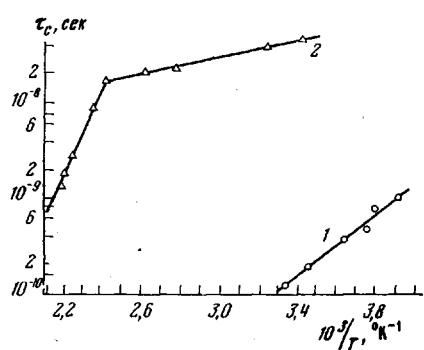


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость времени корреляции вращательной диффузии метки в каучуке ПДИ-ЗА: вне матрицы (1); в жесткой эпоксидной матрице (2)

Рис. 3. Зависимость времени корреляции вращения метки в каучуке от внешнего гидростатического давления при 295°K

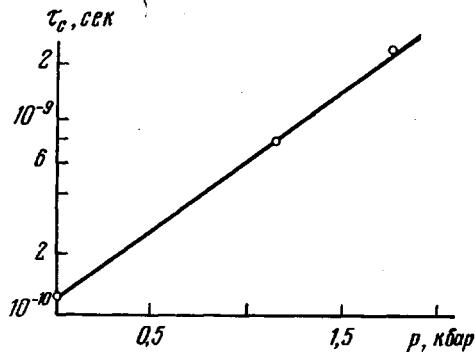


Рис. 3

стеклованной матрицы. Остается допустить, что введение каучука в исходную систему меняет ход процесса отверждения, и структура матрицы отличается от структуры чистого немодифицированного эпоксидного полимера.

Из рис. 4 видно, что при изменении концентрации каучука до 10% и постоянной E_a вращательной диффузии метки предэкспоненциальный множитель τ_0 возрастает.

Температурная зависимость времени корреляции в стеклообразной области и эпоксидной матрице представляется в виде трех участков, средний

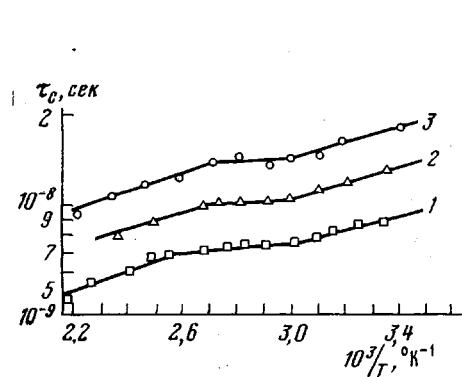


Рис. 4

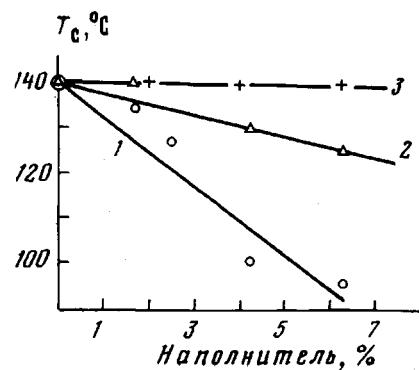


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость времени корреляции вращательной диффузии метки, присоединенной к эпоксидной матрице, в зависимости от концентрации несовмещивающегося каучука ПДИ-ЗА: 1 – без каучука; 2 – 5%; 3 – 10%.

Рис. 5. Зависимость температуры стеклования полимера на основе ЭД-20 и *m*-фенилендиамина от содержания наполнителя – эпоксидной смолы с размером частиц: 1 – 20–50; 2 – 10–20; 3 – 2–10 мкм

из которых с ничтожно малой энергией активации, а два других с $E_a = 1,5 \text{ ккал/моль}$. Аналогичную зависимость времени релаксации напряжения наблюдал Аскадский [15]. По-видимому, это явление связано с немонотонным изменением свободного объема с температурой, во всяком случае для установления его природы требуются дополнительные исследования.

Таким образом, можно объяснить экстремальные механические свойства композиции (рис. 4) конкурирующим влиянием эффектов замедления молекулярной подвижности за счет добавок наполнителя (перераспределение напряжений и локализация трещин под действием добавок), с одной стороны, и ослабления композиции за счет самой каучуковой фазы – с другой. Такое оптимальное соотношение для нашей системы, очевидно, представляет композиция с содержанием каучука 5%.

Представляет интерес исследование влияния наполнителя на молекулярную подвижность матрицы. Нами были изучены спин-меченные эпоксидные системы, наполнителем в которых служила с разной степенью измельченная предварительно отверженная эпоксидная смола и имеющая тот же химический состав, что и матрица. Из рис. 5 видно, что температура стеклования, измеренная дилатометрическим способом, в зависимости от концентрации наполнителя более всего уменьшается (от 140 до 95°) для частиц размера 20–50 мкм, а для меньших размеров (10–20 и 2–10 мкм) при тех же концентрациях наполнителя T_c изменяется гораздо слабее или вообще не изменяется. Различия в поведении аррениусовских зависимостей времени корреляции вращения спиновой метки эпоксидной матрицы с из-

менением размера диспергированных частиц (рис. 6) указывают на замедление молекулярной подвижности в эпоксидной матрице с увеличением размера частиц. Этот результат коррелирует с данными по T_c , приведенными выше. Сравнивая рис. 4 и 6, можно заключить, что действие каучука в качестве наполнителя аналогично действию мелкодисперсного эпоксида в той же самой матрице: с увеличением количества наполнителя молекулярная подвижность в эпоксидной матрице уменьшается; возрастание среднего размера частиц добавки приводит к ускорению молекулярной динамики макромолекул эпоксидной матрицы.

Таким образом, результаты данной работы убедительно показывают, что в сложных эпоксидно-каучуковых системах несовмещающиеся добавки изменяют молекулярную динамику в эпоксидной фазе. Замедление молекулярной подвижности в каучуковой фазе по сравнению с подвижностью макромолекул свободного каучука, по-видимому, обусловлено избыточным всесторонним давлением, оказываемым жесткой эпоксидной матрицей на фазу каучука. Эти изменения, вероятно, связаны с влиянием добавок на протекание процесса синтеза и формирования структуры трехмерной матрицы.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Многокомпонентные полимерные системы, «Мир», 1975.
3. Е. М. Готлиб, Кандидатская диссертация, Казань, Казанский инженерно-строительный ин-т, 1976.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография, «Наукова думка», 1976.
5. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974.
6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Успехи химии, 45, 138, 1976.
7. А. Т. Bullock, S. Batterworth, G. Cameron, Europ. Polymer J., 7, 445, 1971.
8. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
9. А. А. Галкин, А. Ю. Кожухарь, Г. А. Цинцадзе, Ж. эксперим. и теорет. физики, 70, 248, 1976.
10. А. Н. Kuznetsov, A. M. Wasserman, A. N. Volkov, N. N. Korst, Chem. Phys. Letters, 12, 103, 1971.
11. S. Goldman, G. Bruno, J. Freed, J. Phys. Chem., 78, 1858, 1972.
12. В. Г. Хозин, Доклад на конференции «Модификация, структура и свойства эпоксидных полимеров», Казань, 1976.
13. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
14. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 273.
15. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.

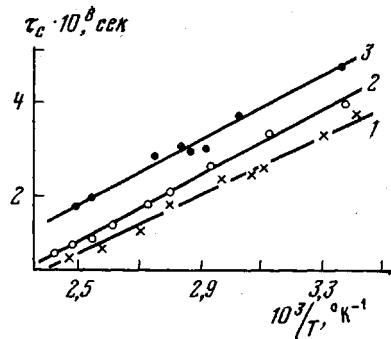


Рис. 6. Температурная зависимость времени корреляции вращения спиральной метки в матрице полимерной композиции на основе ЭД-20 и м-фенилендиамина в зависимости от добавки эпоксидной смолы, отверженной предварительно: 1 - 2; 2, 3 - 6,5 вес.%; размер частиц: 1, 3 - 10-20; 2 - 20-50