

УДК 541.64:539(2+3)

О ВЛИЯНИИ ПЛОТНОСТИ СПИВКИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Юречко Н. А., Липская В. А., Несоленая Л. Г.,
Евтушенко Г. Т., Шологон И. М., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.*

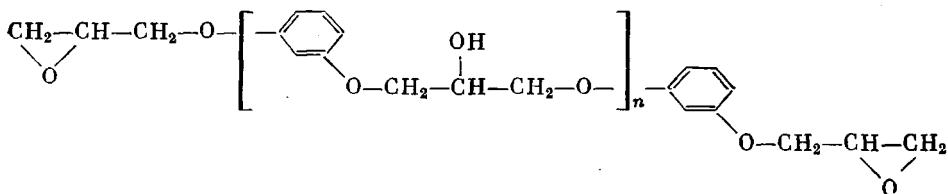
Методом диэлектрической релаксации изучена молекулярная подвижность эпоксиполимергомологов, полученных отверждением олигомерных диглицидилрезорцинов ароматическим амином — 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном. Определены параметры α - и β -релаксационных процессов. Из диаграмм растяжения при различных скоростях деформации определены прочностные, деформационные и упругие характеристики полимеров. Сделан вывод о важной роли топологической структуры сетчатого полимера в проявлении им релаксационных и деформационных свойств в стеклообразном состоянии.

Один из важнейших структурных параметров трехмерных полимеров — плотность поперечной спивки — обусловливает как их релаксационные, так и основные деформационные свойства.

В ряде работ [1—3] различными методами изучена зависимость релаксационных характеристик эпоксиполимеров от плотности спивки трехмерной сетки. При этом следует учитывать, что попытки варьирования длины межузловой цепи, как правило, сопряжены с изменением и химической природы, и концентрации полярных групп в них, а следовательно и со степенью межмолекулярного взаимодействия. Поэтому наблюдаемые релаксационные характеристики обычно сложным образом зависят от плотности спивки.

В данной работе приведены результаты исследования молекулярной подвижности и закономерностей деформации эпоксиполимеров гомологического ряда на основе диглицидилрезорцинов, межузловые участки которых отличались по длине и химической природе; при этом структура олигомеров выбиралась такой, чтобы концентрация гидроксильных групп была одинаковой при разной плотности спивки или различной при одинаковой плотности спивки. Предполагалось, что такой подход позволит более детально выявить влияние каждого из указанных выше факторов, определяющих β и α -релаксацию в эпоксидных полимерах.

Эпоксиполимеры 1, 2, 3, служившие объектами исследования, получали на основе олигомерных диглицидиловых эфиров резорцина следующего строения:



Полимер 1 ($n=0,11$; $M=242$; содержание эпоксидных групп 35,4%, содержание гидроксильных групп $5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера)

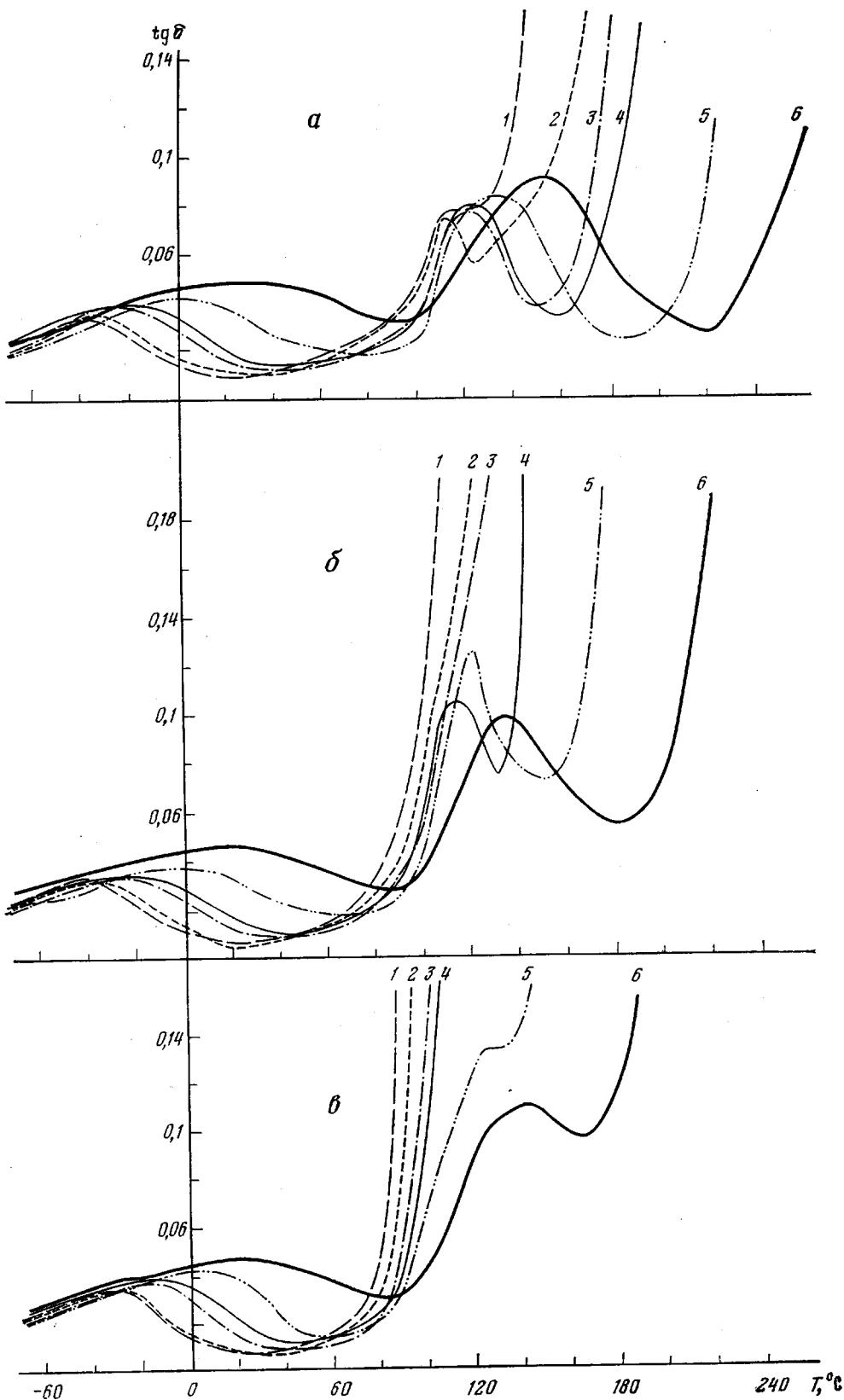


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (а-с) и ϵ' (с-е) эпоксидополимеров 1 (а, с), 2 (б, д) и 3 (с, е) при частотах 50 (1), 100 (2), $5 \cdot 10^2$ (3), 10^3 (4), 10^4 (5), 10^5 Гц (6)

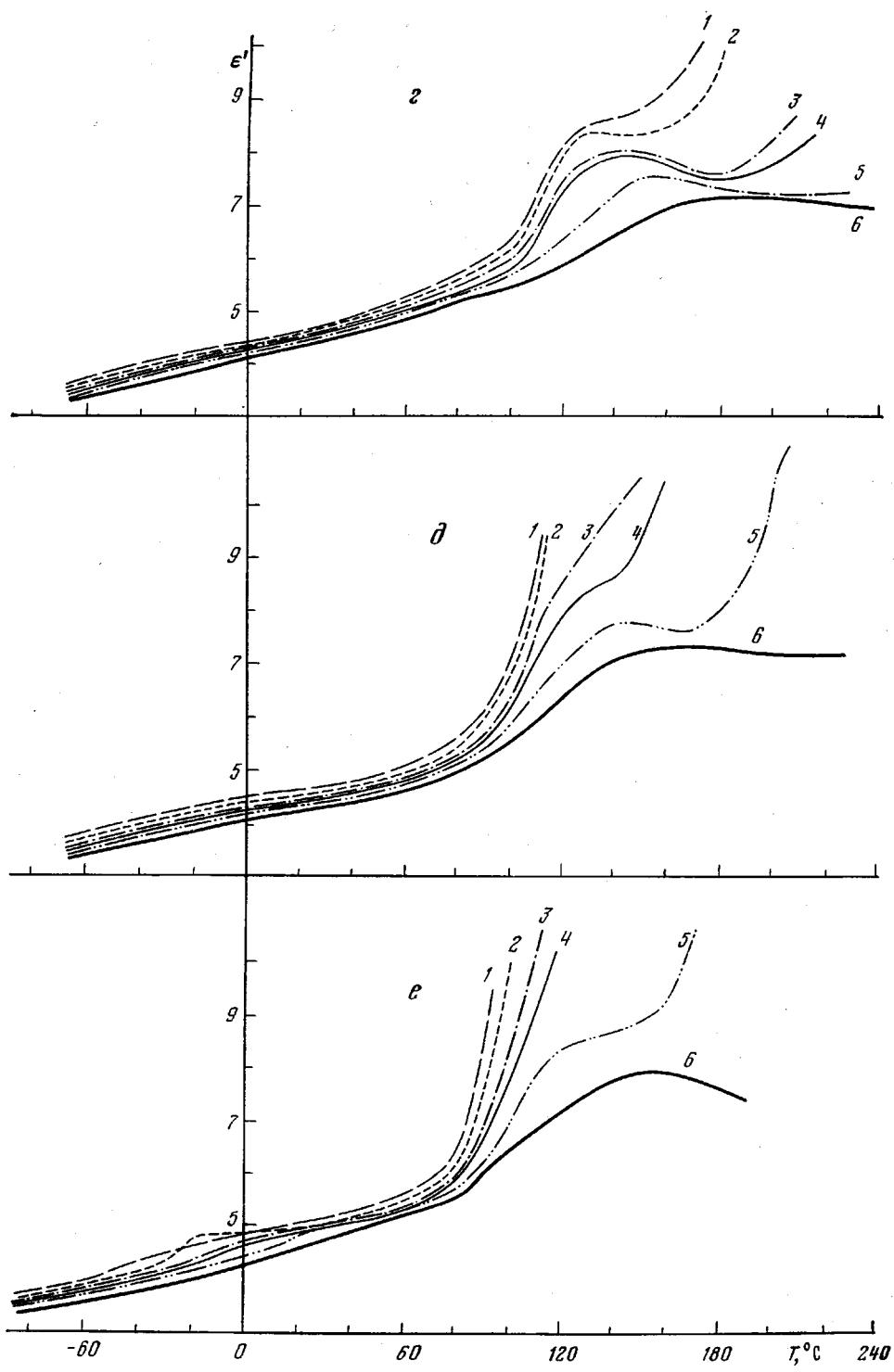
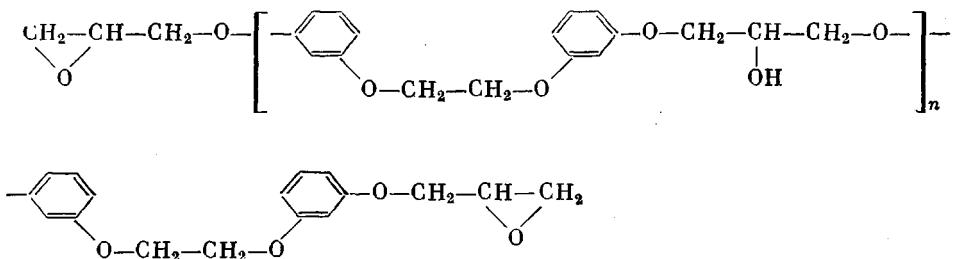


Рис. 1 (продолжение)



Полимер 2 ($n=0,13$; $M=390$; содержание эпоксидных групп 22,0%; содержание гидроксильных групп $4,1 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера); полимер 3 ($n=1,18$; $M=420$; содержание эпоксидных групп 20,4%; содержание гидроксильных групп $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера).

Указанные диглицидиловые эфиры отверждали очищенным перекристаллизацией из спирта ароматическим амином — 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (диаметом X), имеющим т. пл. 103°, при стехиометрическом соотношении функциональных групп.

Отверждение проводили в изотермических условиях по режиму 120° (6 час.) + 160° (12 час.). Глубина отверждения, оцениваемая по изменению электрического сопротивления, составляла 97–98%. Для полученных эпоксиполимеров определяли температуру стекловидности T_g термомеханическим методом [4] и равновесный модуль высокозластичности [5] при 170°.

Диаграммы растяжения $\sigma=\sigma(e)$ снимали на машине «1231 У-10» при трех постоянных скоростях деформации v_e : 0,2, 2,0 и 18,8%/мин. Испытания проводили на образцах типа 4 по ГОСТ 11262-68. Удлинение измеряли с помощью тензометра с точностью до 0,001 мм.

Молекулярную подвижность в эпоксиполимерах изучали методом дилатационной релаксации на дисках диаметром 60 мм, толщиной 1–1,5 мм. Для электродов использовали алюминий, нанесенный на поверхность образца распылением в вакууме.

Температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ε' изучали при частотах 5–10⁵ Гц в области температур –80–+220°. Измерения выполняли на мостовой схеме. Ошибки измерения емкости не превышали ±2%, а $\operatorname{tg} \delta$ ±3%. Плотность упаковки звеньев макромолекул оценивали по константам Симха – Бойера [6].

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ε' полимеров 1, 2, 3. Для изученной области частот исследованных полимеров характерно наличие двух или трех (в зависимости от частоты) переходов: низкотемпературного (–60–+60°), соответствующего процессу дипольно-групповой β -релаксации и высокотемпературного (100–250°), соответствующего процессу дипольно-сегментальной α -релаксации. При высоких частотах начинает отчетливо проявляться α' -релаксация, соответствующая, по-видимому, согласно представлениям [7], сегментальной подвижности в менее упорядоченных областях полимера.

В пользу этого предположения свидетельствует сам характер проявления этого перехода. При низких частотах он сливаются с основным α -переходом и хорошо разрешается лишь при высоких частотах, т. е. при достаточно больших временах воздействия происходит нивелирование различий в подвижности сегментов в областях с разной плотностью упаковки. При этом наблюдается сдвиг областей α' -релаксации в сторону низких температур в ряду полимеров 1 → 3 (рис. 2, a), что свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности, однако разница между вторым и третьим полимерами, которые характеризуются близкими значениями плотности сплавки, по разной концентрации гидроксильных групп, очень мала. Это еще раз говорит в пользу сделанного выше вывода об отнесении α' -перехода к сегментальному типу молекулярных движений.

β -Переход в исследованных полимерах по аналогии с литературными данными [1–3], может быть отнесен к проявлению локальной подвижности оксиэфирных звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ О—

Как видно из рис. 2, a, положение максимума тангенса угла диэлектрических потерь сдвигается в сторону высоких температур с увеличением плотности сплавки, при этом наибольшее различие наблюдается для поли-

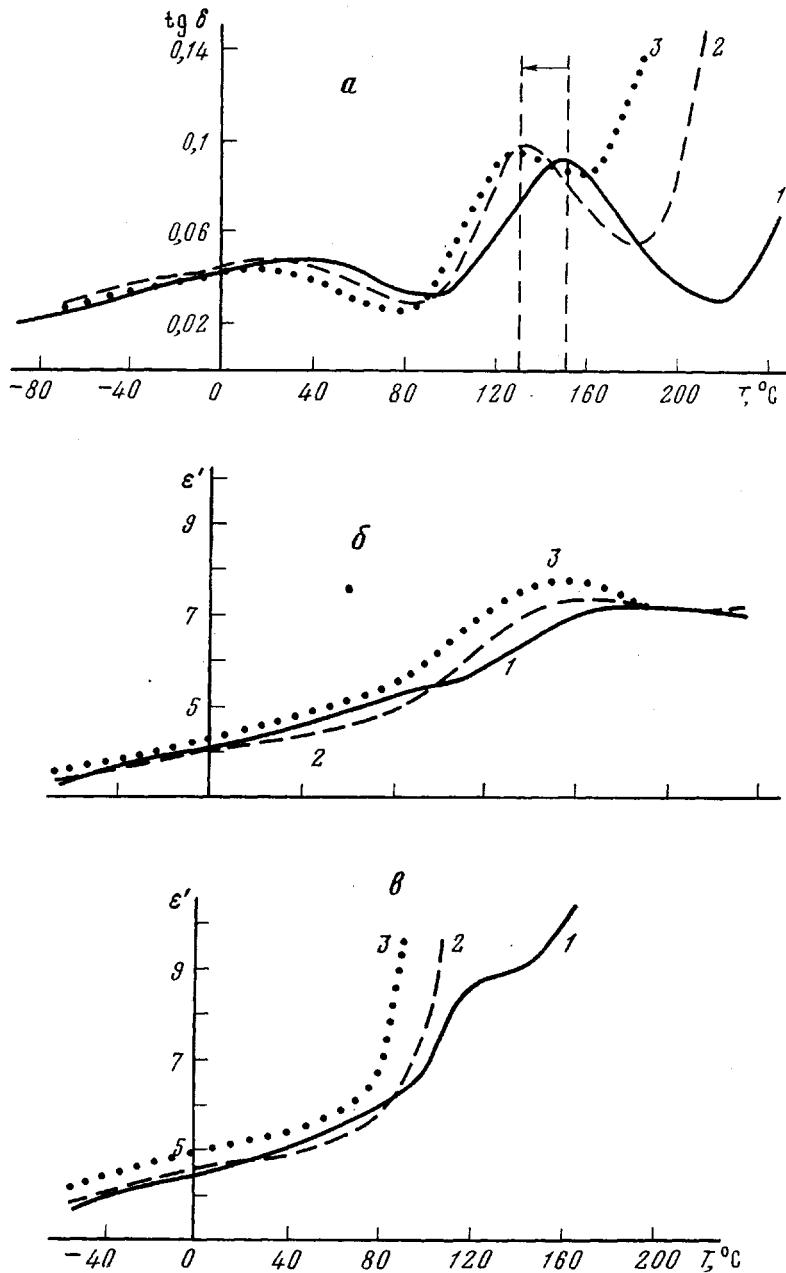


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (а) и ϵ' (б, в) эпоксидополимеров 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при частоте 10^5 (а, б) и 50 гц (в)

меров 1 и 3, которые близки по содержанию гидроксильных групп, но существенно различаются по длине межузловой цепи. Эту зависимость можно понять, если учесть, что с увеличением плотности сшивки возрастает плотность упаковки [8]. При этом может увеличиваться энергия водородных связей релаксирующих единиц (оксиэфирных фрагментов) и уменьшаться величина свободного объема. Действие каждого из этих факторов приведет к сдвигу β -перехода в область более высоких температур. Однако сопоставление данных по зависимости $\epsilon' - T$ (рис. 2, б, в) для этих полимеров позволяет считать, что, по-видимому, основным фактором является уменьшение свободного объема или, другими словами, рост стерич-

ческих препятствий для молекулярного движения с ростом плотности спивки. Как видно из того же рисунка, полимер 3, как и следовало ожидать, характеризуется большим значением ε' в области β -перехода по сравнению с полимером 2. В то же время в области α -перехода наблюдается обратная картина: величина свободного объема растет с увеличением плотности спивки.

В табл. 1 представлены некоторые физические характеристики исследуемых полимеров: равновесный модуль $E_{\text{в.э.}}$, температура стеклования T_c , константы Симха — Бойера K_1 и K_2 , свободный объем f_q и параметры α - и β -релаксационных процессов: энергия активации E и констан-

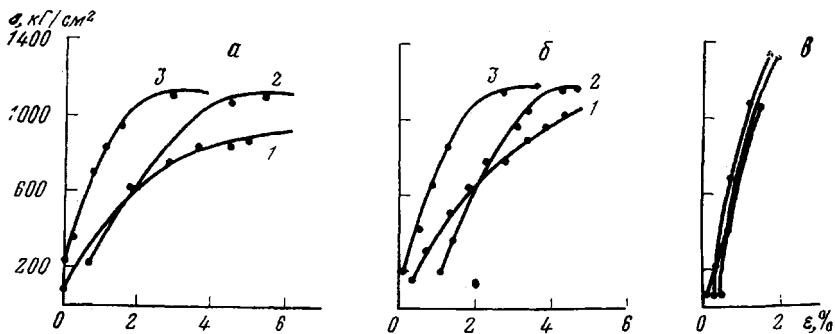


Рис. 3. Диаграммы растяжения эпоксиполимеров 1, 2 и 3 при скоростях деформации 0,2 (а), 2,0 (б) и 18,8%/мин (в)

ты C_{1q} и C_{2q} для α -процесса, рассчитанные по уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри [9].

Как видно из табл. 1, константа K_1 хорошо коррелирует с долей свободного объема f_q , рассчитанного по уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри, и растет с увеличением плотности спивки. Это означает, что с увеличением плотности спивки при некоторых достаточно высоких ее значениях затрудняется межмолекулярное взаимодействие и снижается плотность упаковки цепей полимера.

Таблица 1

Физические характеристики и параметры α - и β -релаксационных процессов эпоксиполимеров на основе олигомерных диглицицилрезорцинов

Полимер	$E_{\text{в.э.}} \cdot 10^{-2}$, кГ/см^2	T_c , °C	K_1	K_2	E , ккал/моль	C_{1q}	C_{2q}	f_q
1	6,5	110	0,124	0,187	17,2±0,5	9,6	94	0,045
2	4,0	90	0,115	0,182	16,6±0,5	13,8	65	0,032
3	3,4	75	0,108	0,178	15,5±0,5	—	—	—

Таким образом, полученные результаты показывают, что в стеклообразном состоянии в различных температурных областях влияние плотности спивки на упаковку цепей полимера может быть различным. Этот вывод по существу согласуется с представлениями, развитыми Перепечко [2, 7, 10] на основе анализа зависимости релаксационного модуля упругости от плотности спивки.

Для выяснения влияния строения рассматриваемых полимеров на деформационные и прочностные характеристики были изучены диаграммы растяжения при различных скоростях деформации.

На рис. 3 представлены экспериментальные диаграммы растяжения полимеров 1, 2, 3 при различных скоростях деформации (каждая точка кри-

вой представляет собой усредненное значение пяти-семи параллельных опытов). Анализ рис. 3 показывает, что характер зависимости $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ для всех исследованных полимеров при каждой фиксированной скорости деформации одинаков: при $v_e = 0,2$ и $2\%/\text{мин}$ наблюдаются участки вынужденноэластической деформации; они отсутствуют при максимальной скорости деформации $v_e = 18,8\%/\text{мин}$. Практически полное совпадение дач-грамм растяжения при $v_e = 18,8\%/\text{мин}$ свидетельствует о том, что различие в структуре полимеров уже мало сказывается на их деформационном поведении.

Особый интерес представляло исследование влияния скорости деформации на предельные характеристики материалов. Определяли следующие характеристики полимеров: напряжение в момент разрушения σ_p , максимальное удлинение ε_{\max} и эффективный модуль упругости $E_{\text{эфф}}$ (по углу наклона линейного участка кривой растяжения).

Результаты указанных определений приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, влияние скорости деформации на разрушающее напряжение наиболее жесткого полимера 1 весьма невелико. Для более эластичных полимеров 2 и 3 оно значительно существеннее. Это хорошо иллюстрируется линейной зависимостью разрушающего напряжения от логарифма скорости деформации. На рис. 4 в полулогарифмических координатах по экспериментальным данным построены зависимости σ_p от $\lg v_e$. Наклон кривых, соответствующих полимерам 2 и 3, гораздо больше, чем кривой, соответствующей полимеру 1.

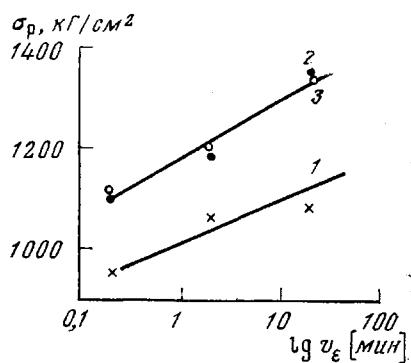


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении эпокси-полимеров 1, 2 и 3 от логарифма скорости деформации

Таблица 2

Прочностные и деформационные свойства эпокси-полимеров при различных скоростях деформации

Полимер	v_e , %/мин	σ_p , кг/см²	ε_{\max} , %	$E_{\text{эфф}} \cdot 10^{-3}$, кг/см²
1	0,2	950	6,1	3,3
	2,0	1060	4,8	3,4
	18,8	1080	1,4	8,0
2	0,2	1110	6,2	3,6
	2,0	1200	4,8	4,6
	18,8	1320	1,7	9,0
3	0,2	1100	3,9	4,8
	2,0	1190	3,7	5,3
	18,8	1350	1,9	10

Из данных табл. 2 видно, что $E_{\text{эфф}}$ при всех исследованных скоростях деформации коррелирует со свободным объемом при $T_c(K_1)$: с уменьшением свободного объема в ряду полимеров 1 → 3 $E_{\text{эфф}}$ возрастает, хотя плотность спшивки в указанном направлении уменьшается. Этот результат следует считать вполне закономерным, поскольку при выбранных скоростях деформирования (низкие частоты), как было показано выше, имеет место уменьшение плотности упаковки с ростом плотности спшивки.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что плотность спшивки или в более общем виде топологическая структура играет важную роль в проявлении релаксационных и деформационных свойств спищих полимеров не только в высокоэластическом, но и в стеклообразном состоянии.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
26 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 2297, 1970.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 226.
3. M. Batzer, F. Lohse, R. Schmidt, Angew. Makromolek. Chemie, 1943, № 402, 349.
4. Н. А. Юречко, В. А. Липская, И. М. Шологон, В. П. Сорокин, Л. М. Богданова, Г. С. Заспинок, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A19, 357, 1977.
5. В. А. Липская, Н. А. Юречко, Г. А. Волосков, В. П. Сорокин, Эпоксидные смолы и материалы на их основе, Труды НПО «Пластик», 1975, вып. 2, стр. 3.
6. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phis., 37, 1003, 1962.
7. И. И. Перепечко, Б. М. Сивергин, А. Д. Насонов, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 421.
8. Э. Ф. Олейник, Е. Маршаль, С. Н. Руднев, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 233, 626, 1977.
9. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 251.
10. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., B11, 3, 1969.

EFFECT OF CROSS-LINK DENSITY OF EPOXIDES ON THEIR RELAXATION AND DEFORMATION PROPERTIES

Yurechko N. A., Lipskaya V. A., Nesolitonaya L. G., Yevtushenko G. T.,
Shologon I. M., Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

Summary

The molecular mobility of epoxypolymerhomologues obtained by the curring of oligomer diglycidilresorcinols with aromatic amine — 3,3'-dichlor-4,4'-diaminediphenylmethan, has been studied using the dielectric relaxation method. The parameters of α - and β -relaxation processes are determined. The strength, deformation and elastic characteristics of polymers are found from the extension diagrams. The conclusion is made about the important role of the topological structure of network polymer in its manifestations of relaxation and deformation properties in the glass-like state.
