

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИАРИЛАТОВ**

*Аскадский А. А., Белкина Л. Н., Бычко К. А.,
Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Комарова Л. И.,
Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.*

Проведены исследования механических свойств сетчатых систем на основе эпоксидных олигомеров и ароматических теплостойких полимеров. Сделана оценка влияния химического строения сетки, а также состава двух и трехкомпонентных композиций на прочностные и релаксационные свойства. Показано, что совмещение эпоксидных олигомеров с ароматическими полимерами (на примере полиарилатов) позволяет осуществлять переработку этих полимеров в сравнительно мягких температурных условиях с получением материалов, обладающих широким спектром механических свойств.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям синтеза и свойств теплостойких ароматических полимеров. Однако при переработке таких систем возникает ряд трудностей, связанных с проведением процесса при высоких температурах и ухудшением свойств полимеров вследствие термической или термоокислительной деструкции.

Перспективным способом переработки таких систем в монолитные изделия является совмещение (растворение) теплостойкого полимера с реакционноспособным олигомером с последующим умеренным нагреванием полученной смеси в форме. В результате химического взаимодействия олигомера с полимером образуется сетчатая система, обладающая специфическим комплексом свойств, отличающихся от свойств отдельных компонентов.

Этот принцип может быть применен для создания материалов на основе полиарилатов и эпоксидных олигомеров, поскольку известна способность эпоксидных олигомеров вступать в реакцию с ароматическими теплостойкими полимерами, содержащими гетеросвязи в основной цепи [1, 2]. Исследование характера и кинетики изменения ИК-спектров упомянутых двухкомпонентных композиций показало, что взаимодействие эпоксидных циклов происходит со сложноэфирными группами полиарилата с образованием поперечной сетки химических связей. Поэтому представляло интерес изучить образование и свойства таких сеток.

Для получения материалов на основе эпоксидных олигомеров и полиарилатов [3—5] последние в виде тонкодисперсных порошков (20—70 мкм) вводили в нагретый до 100° эпоксидный олигомер и прогревали смесь в течение 20 час до температуры 200°.

В результате нагревания образуется сетка, представляющая собой твердый продукт, свойства которого детально описаны ниже.

Сетчатая система на основе эпоксидного олигомера может быть получена и при одновременном введении в него высокомолекулярного теплостойкого полимера и традиционных отвердителей типа полиангидрида себациновой кислоты (УП-607) и метилтетрагидрофталевого ангидрида

(МТГФА). При этом избыточное количество теплостойкого полимера, не вступившего в реакцию образования сетки и не растворившегося в эпоксидном олигомере, остается в виде наполнителя.

Присутствие такого высокомолекулярного химически активного наполнителя существенно снижает удельный вес композиции, способствует резкому повышению термоударопрочности и показателей механических свойств по сравнению с композицией, содержащей обычный минеральный наполнитель [6]. Удельный вес полученных нами композиций составляет $\sim 1,1 \text{ г}/\text{см}^3$.

Для выявления влияния концентрации ароматического теплостойкого полимера и концентрации традиционных отвердителей УП-607 и МТГФА на свойства композиций нами были проведены опыты по изготовлению композиций и испытанию их механических, электрических, тепловых и климатических свойств в широком интервале концентраций всех указанных компонентов.

На рис. 1, а представлена зависимость удельной ударной вязкости A композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-16, содержащих различное количество отвердителя УП-607 и химически активного наполнителя — полиарилата Ф-2 *. Отвреждение осуществляли по описанной выше методике. Как видно из рисунка, зависимость A от концентрации УП-607 при любых содержаниях Ф-2 проходит через максимум, лежащий в области 40–60 вес. ч. УП-607.

Обращает на себя внимание повышенное значение удельной ударной вязкости в максимумах 12–40 $\text{kGsm}/\text{см}^2$ по сравнению с аналогичными показателями для обычно применяемой композиции, содержащей маршалит (7–12 $\text{kGsm}/\text{см}^2$). На рис. 1, б представлены аналогичные зависимости по изменению предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ для тех же композиций. Зависимость $\sigma_{изг}$ от концентрации УП-607 при различном содержании полиарилата Ф-2 также проходит через максимум, лежащий приблизительно в той же области концентраций УП-607, что и на рис. 1, а.

Помимо высоких значений предела прочности при изгибе, свойственных этим композициям, необходимо отметить также, что эти значения сохраняются в очень широком интервале концентрации как УП-607, так и полиарилата Ф-2, что позволяет широко варьировать состав для получения материалов с другими оптимальными свойствами, не опасаясь снижения предела прочности при изгибе. Помимо испытаний на ударную вязкость и изгиб нами были проведены испытания полученных композиций в условиях одноосного сжатия. Измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний полимерных материалов конструкции Регеля — Дубова [7] на образцах размером $3 \times 3 \times 4,5 \text{ мм}$.

На рис. 1, в представлена зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ для композиции на основе эпоксидного полимера ЭД-16, содержащей различное количество отвердителя УП-607 и полиарилата Ф-2. На рис. 1, г представлена аналогичная зависимость для модуля упругости E . Эти зависимости, как правило, являются монотонно убывающими и показывают закономерное снижение $\sigma_{сж}$ и E при увеличении содержания отвердителя УП-607. Наибольшими значениями $\sigma_{сж}$ и E обладают композиции, содержащие минимальное количество традиционного отвердителя УП-607, что вполне объяснимо, так как образование сетки за счет сшивания более жесткой системой (полиарилатом Ф-2) приводит и к более жестким сеткам, обладающим большим модулем упругости и статической прочностью при сжатии.

Все описанные выше опыты по исследованию механических свойств были проведены также и для других композиций, содержащих эпоксидный олигомер УП-612, в качестве традиционных отвердителей — УП-607

* Полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина.

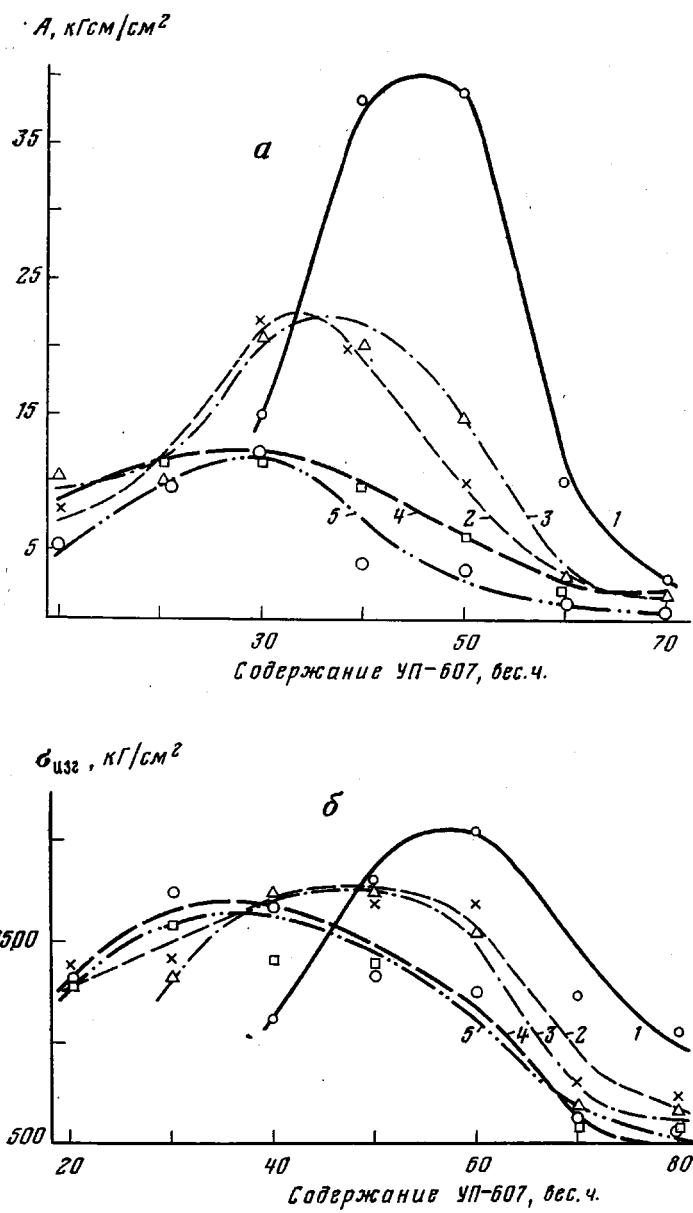


Рис. 1а, б

и МТГФА. Полученные результаты в основном аналогичны представленным на рис. 1, а—г.

Таким образом, введение в композицию на основе эпоксидных олигомеров высокомолекулярных химически активных ароматических полимеров, выполняющих одновременно функцию отвердителя и наполнителя, приводит к получению прочных и облегченных материалов, выделяющихся тем, что они способны работать в широком интервале температур и механических нагрузок.

Проведенные нами специальные исследования показали, что в отличие от обычных композиций на основе минеральных наполнителей полученные нами системы обладают также способностью противостоять многократным термоударам (цикл при $T = -60 - +250^\circ$).

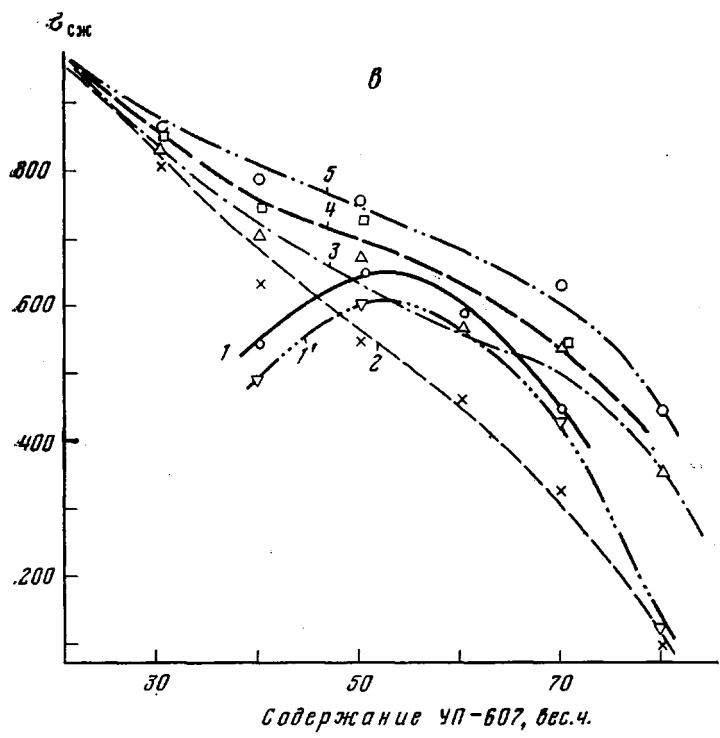
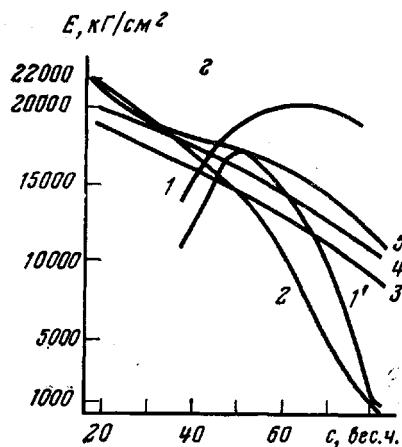


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости A (а), $\sigma_{изг}$ (б), $\sigma_{сж}$ (в) и модуля упругости E (г) от концентрации отвердителя УП-607 в отсутствие Ф-2 ($1'$) и при содержании Ф-2: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 (5)



При оценке механической работоспособности полимерных материалов особое значение приобретает исследование их релаксационных свойств, так как нагружение полимерных тел и их деформирование всегда сопровождается релаксационными процессами, существенно определяющими их длительную работоспособность.

Для исследования релаксационных свойств использовали как двухкомпонентные композиции (эпоксидный олигомер+ароматический полимер), так и трехкомпонентные (эпоксидный олигомер+ароматический полимер+традиционный отвердитель). Измерения проводили в неизотермических условиях при одноосном сжатии по методике, описанной в работах [8, 9].

Согласно этой методике определяли область напряжений и температур, в которой полимер сохраняет отчетливо выраженную твердость и мо-

жет работать как конструкционный материал. Граница области работоспособности проводится по максимуму релаксационных кривых, полученных при линейном подъеме температуры с заданной скоростью * для сжатых образцов, деформация которых в течение опыта сохраняется постоянной.

Области работоспособности для некоторых исследованных нами композиций и релаксационные кривые, полученные в неизотермических условиях, приведены на рис. 2.

Проследим за влиянием состава композиций на область работоспособности (теплостойкости) изученных нами систем.

Рассмотрение начнем с выявления влияния количества отвердителя на теплостойкость и подбора оптимального состава двухкомпонентной ком-

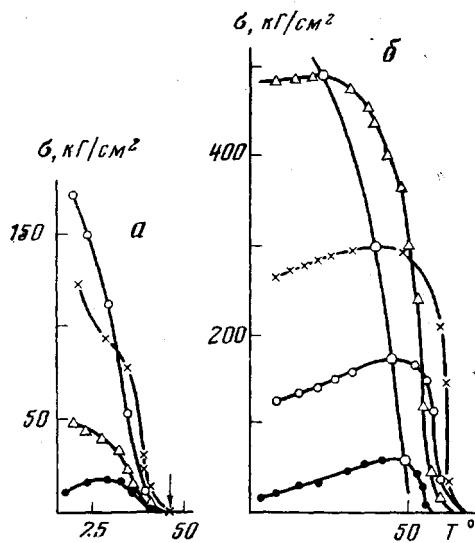


Рис. 2

Рис. 2. Релаксационные кривые и области работоспособности для композиций, содержащих ЭД-16 (100 вес. ч.) и УП-607 в количестве 40 (а) и 60 вес. ч. (б)

Рис. 3. Зависимость температуры размягчения от состава для композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-16 и отвердителя УП-607

позиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-16 и отвердителя УП-607 с минимальным (рис. 2, а) и оптимальным (рис. 2, б) содержанием отвердителя. Аналогичные зависимости получены нами для всех остальных композиций с различным содержанием отвердителя. Как показано на рис. 2, а, при малом содержании отвердителя релаксационные кривые не проходят через максимум (за исключением кривой при очень малых напряжениях), что свидетельствует о недостаточном отверждении эпоксидного полимера, так как в такой композиции напряжения релаксируют чрезвычайно быстро, и поэтому композиция может работать при очень малых нагрузках.

Из рис. 2, б видно, что при оптимальном содержании отвердителя композиция может работать в широком интервале механических напряжений вплоть до 50°.

Для более точного отыскания оптимального по теплостойкости состава композиции на рис. 3 приведена зависимость температуры размягчения T_p композиции от отношения весового содержания отвердителя $C_{\text{отв}}$ к весовому содержанию олигомера $C_{\text{см}}$. За температуру размягчения, со-

* В данном случае 4 град/мин.

гласно работе [9], принятая температура $T_{p,0}$, при которой релаксационные кривые сходятся в одной точке на оси температур (эта точка на рис. 2, а показана стрелкой).

Рассмотрение зависимости температуры $T_{p,0}$ от отношения $C_{\text{отв}}/C_{\text{см}}$ на основе эпоксидного олигомера ЭД-16 и отвердителя УП-607 показывает, что она проходит через отчетливо выраженный максимум, соответствующий оптимальному отношению $C_{\text{отв}}/C_{\text{см}} = 0,6$.

Рассмотрим свойства двухкомпонентных композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-16 и полиарилата Ф-2. Прежде всего следует отме-

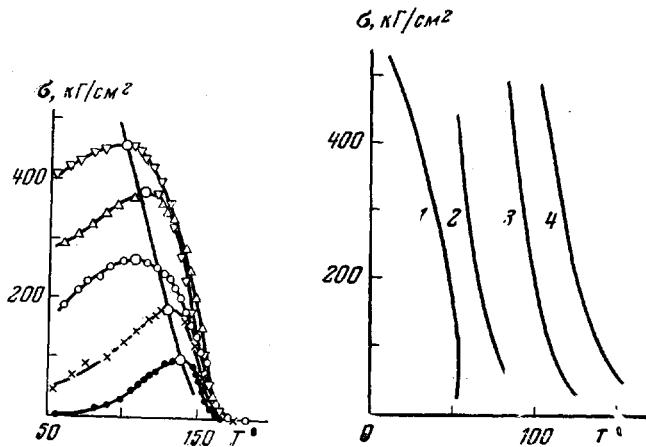


Рис. 4

Рис. 4. Область работоспособности композиции, содержащей 100 вес. ч. ЭД-16 и 60 вес. ч. Ф-2

Рис. 5

Рис. 5. Кривые, ограничивающие область работоспособности композиций, содержащих 100 вес. ч. ЭД-16 и 60 вес. ч. УП-607 (1), 40 (2), 50 (3) и 60 вес. ч. Ф-2 (4)

тить, что эпоксидный олигомер в этом случае можно отвердить без применения традиционных отвердителей.

Образующийся при этом твердый материал обладает значительно большей теплостойкостью по сравнению с обычными отверженными эпоксидными олигомерами, как видно из рис. 4, на котором представлена область работоспособности твердой композиции, содержащей Ф-2. Область работоспособности указанной композиции существенно расширена в области высоких температур по сравнению с областью работоспособности обычной композиции, отверженной УП-607 (рис. 2, б).

На рис. 5 совмещены кривые, ограничивающие область работоспособности для композиций, содержащих различные количества полиарилата Ф-2. Для сравнения приведена кривая, ограничивающая область работоспособности композиции на основе ЭД-16, отверженной отвердителем УП-607. Из рис. 5 хорошо видно, что указанные кривые при увеличении в композиции количества полиарилата закономерно смещаются в область более высоких температур и располагаются существенно правее кривой для обычной твердой композиции.

Таким образом, введение в эпоксидный олигомер полиарилата качественно увеличивает теплостойкость композиции, которая в этом случае может работать в области более высоких температур и нагрузок. Аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении областей работоспособности двухкомпонентных композиций, содержащих циклоалифатический олигомер УП-612 и полиарилат Ф-2. На рис. 6, а представлена область работоспособности твердой композиции. Аналогичные зависимости были по-

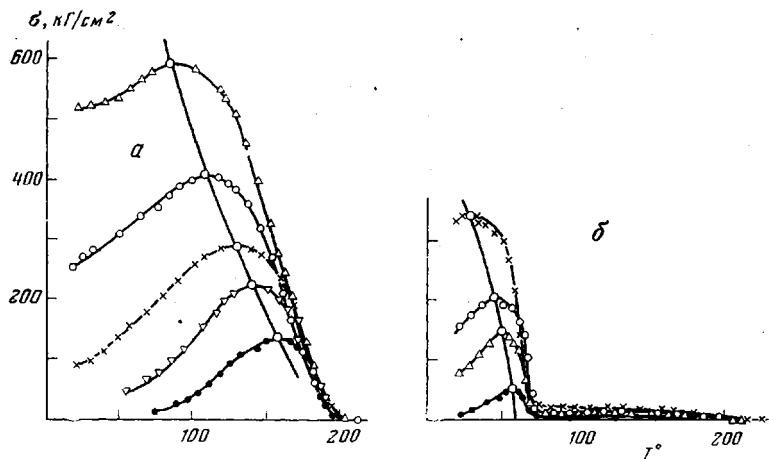


Рис. 6. Область работоспособности композиций, содержащих 100 вес. ч. УП-612 и 60 вес. ч. Ф-2 (а) и 100 вес. ч. ЭД-16, 40 вес. ч. УП-607 и 50 вес. ч. Ф-2 (б)

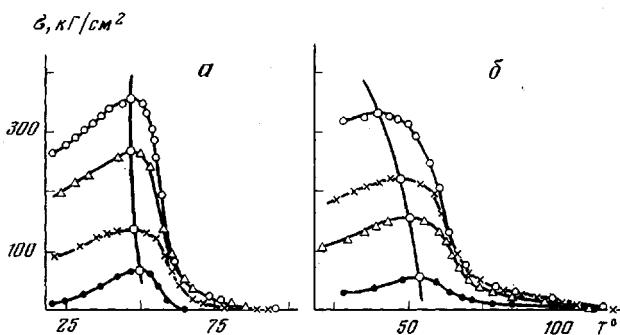


Рис. 7. Область работоспособности композиций, содержащих 100 вес. ч. ЭД-16, 40 вес. ч. МТГФА с 10 (а) и 40 вес. ч. Ф-2 (б)

лучены нами для композиций на основе УП-612, содержащих различное количество полиарилата Ф-2. Указанная композиция обладает наибольшей областью работоспособности как по температурам, так и по напряжениям среди всех изученных нами твердых композиций. Следовательно, для получения наиболее теплостойких композиций на основе эпоксидных олигомеров, работающих не только при повышенных температурах, но и при повышенных нагрузках, можно рекомендовать применение циклоалифатического эпоксидного олигомера, отверженного полиарилатом Ф-2.

Рассмотрим теперь трехкомпонентные системы. На рис. 6, б представлена область работоспособности твердой композиции. Сравнение рис. 6, б с рис. 2, б показывает, что введение полиарилата в композицию приводит к появлению как бы двух областей работоспособности: области работоспособности, характеризуемой сравнительно низкими температурами и высокими напряжениями и области работоспособности, характеризуемой высокими температурами и низкими напряжениями. При этом область, соответствующая высоким напряжениям, остается приблизительно одинаковой при введении полиарилата; можно лишь отметить небольшое увеличение температурных границ работоспособности. Однако введение полиарилата способствует тому, что композиция на основе эпоксидных олигомеров может выдерживать значительно большие нагрузки при высоких температурах, чем обычные композиции. При этом высота «шлейфа» (т. е.

величина напряжения) возрастает с увеличением количества введенного полиарилата.

Полученные результаты легко объяснить, учитывая, что в результате отверждения эпоксидного олигомера смесью традиционного отвердителя с полиарилатом образуется сетка с разной гибкостью цепей, заключенных между ее узлами. При нагревании такой сетки в напряженном состоянии в условиях определения области работоспособности релаксация напряжения будет происходить в первую очередь за счет появления молекулярной подвижности в гибких цепях, каковыми являются цепи эпоксидного олигомера. Естественно, что поскольку они присутствуют в каждой композиции, ускорение релаксационных процессов проявляется приблизительно при одних и тех же температурах для композиции разного состава. Однако в области высоких температур благодаря наличию фрагментов полиарилата релаксация напряжения не проходит полностью вплоть до 220°.

Аналогичный результат получается при введении полиарилата Ф-2 (30 вес.ч.) в композицию, содержащую циклоалифатический эпоксидный олигомер УП-612 (100 вес.ч.) и отвердитель УП-607 (60 вес.ч.).

Проследим теперь как влияет введение полиарилата Ф-2 на теплостойкость композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-16, отверженного помимо полиарилата традиционным отвердителем МТГФА. Прежде всего отметим, что отверждение ЭД-16 с помощью МТГФА приводит к тому, что кривая, ограничивающая область работоспособности, приближается к вертикали, т. е. температура, при которой наступает потеря механической работоспособности материала, очень слабо зависит от величины механической нагрузки (рис. 7, а). Что касается влияния полиарилата, то введение его в композицию в больших количествах приводит к не столь быстрому спаду релаксирующих напряжений и существенному расширению высокотемпературной области работоспособности (рис. 7, б).

Таким образом, проведенное исследование показало, что твердые композиции на основе эпоксидных олигомеров могут быть получены без применения традиционных отвердителей, введением в эпоксидный олигомер химически активных теплостойких полимеров (например, полиарилатов). Такой прием позволяет осуществлять переработку полиарилатов в легких условиях и способствует существенному расширению области механической работоспособности композиции в сторону повышенных температур. Введение полиарилата в эпоксидный олигомер не препятствует применению обычных отвердителей, а варьирование состава такой трехкомпонентной системы позволяет целенаправленно регулировать свойства материала.

Следовательно, использование взаимодействия сложноэфирных групп полиарилата с эпоксидными циклами оказалось весьма эффективным для получения новых разнообразных полимерных композиционных материалов с более широким температурным интервалом работоспособности.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Николайчик, Е. Э. Зaborовская, И. А. Булгакова, Высокомолек. соед., Б16, 718, 1974.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Л. Н. Белкина, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, В. И. Буркович, З. В. Геращенко, В. Ф. Блинов, И. А. Булгакова, Авт. свид. 526641, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 32, стр. 78.
3. С. Н. Салазкин, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
5. А. А. Аскадский, Физикохимия полиарилатов, «Химия», 1968.
6. Л. Н. Белкина, Вопросы радиоэлектроники, серия общетехническая, 1973, вып. 12, стр. 169.

7. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2543, 1955.
8. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
9. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
-

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS OBTAINED
FROM EPOXY OLIGOMERS AND POLYARYLATES

*Askadskii A. A., Belkina L. N., Bychko K. A., Salazkin S. N.,
Bulgakova I. A., Komarova L. I., Vinogradova S. V.,
Slonimskii G. L., Korshak V. V.*

S u m m a r y

Mechanical properties of network systems obtained from epoxy oligomers and aromatic heat resistant polymers have been studied. The influence of chemical structure of network as well as of content of two- and three-component compositions on the strength and relaxation properties was estimated. It was shown that the phase combination of the epoxy oligomers with aromatic polymers (polyarylates as an example) allows to realize the proceeding of these polymers under comparatively soft temperature conditions and to obtain the materials possessing a wide spectrum of mechanical properties.
