

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 2

УДК 541.64:539.199

### ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Будник Ю. М., Хозин В. Г., Бабаевский П. Г.,  
Чалых А. Е., Воскресенский В. А.*

Исследовано влияние природы и количества модификаторов, различающихся химическим строением, молекулярной массой и параметрами растворимости, на кинетику процессов отверждения эпоксидно-дианового олигомера диэтилентриамином.

Применение отверждающихся эпоксидных композиций, как правило, связано с использованием инертных и реакционноспособных модификаторов — пластификаторов, эластификаторов (флексибилизаторов), разбавителей, ПАВ и других веществ, регулирующих свойства композиций в исходном и конечном состояниях, на стадиях переработки и отверждения. Как известно, отверждение таких многокомпонентных систем является сложным многостадийным процессом, включающим как образование пространственно-сшитой полимерной матрицы, так и формирование ее гетерогенной структуры. Поскольку эти процессы в отверждающихся композициях протекают одновременно, естественно ожидать, что они взаимно влияют на механизм и кинетику каждого. Несмотря на очевидную практическую значимость знания закономерностей течения этих процессов, исследования подобного рода крайне немногочисленны и, в основном, касаются эпоксидно-каучуковых композиций.

В настоящей работе предпринята попытка частично восполнить этот пробел и на примере некоторых эпоксидных композиций, содержащих в качестве модификатора нереакционноспособные низкомолекулярные и олигомерные компоненты, изучить их влияние на кинетику гелеобразования и стеклования системы при отверждении.

В качестве объектов исследования были использованы эпоксидно-диановый олигомер ЭД-20, его отвердитель — диэтилентриамин (ДЭТА) и модификаторы: дигидрофталевый эфир фталевой кислоты (ДБФ), полиоксиэтиленовый эфир олеиновой кислоты (Олеокс) и полиоксипропиленовый эфир пропилового спирта (ПОЭП) (таблица). Композиции, в состав которых ЭД-20 и ДЭТА входили в стехиометрических соотношениях, а содержание одного из модификаторов изменялось от 1 до 20 вес.%, готов-

Некоторые свойства объектов исследования

| Соединение | $M_W$ | $\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$ | $\delta^*$ , $\text{кал}^{1/2} \text{см}^{2/2}$ |
|------------|-------|---------------------------------|---|
| ЭД-20      | 400   | 1,165                           | 10,0  |
| ДЭТА       | 103   | —                               | —   |
| ДБФ        | 278   | 1,03                            | 9,04  |
| Олеокс     | 372   | 0,96                            | 8,89  |
| ПОЭП       | 4407  | 0,99                            | 7,47  |

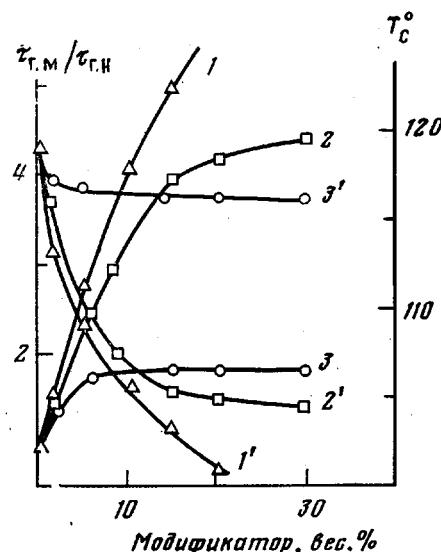
\* Параметр растворимости рассчитан по групповым вкладам [2] с учетом фракционного состава компонентов.

вили при  $20^\circ$ . Визуальные исследования показали, что на этом этапе они представляют собой однородную гомогенную систему во всем интервале исследованных составов.

Кинетику отверждения композиций в изотермических условиях и температуру стеклования  $T_c$  на предельных стадиях отверждения (при скорости нагревания  $0,025 \text{ град/с}$ ) определяли по изменению вязкоупругих свойств с помощью крутильного маятника. Методика проведения опытов и обработка результатов не отличались от описанной в работе [1].

При выборе температурных условий отверждения исходили из следующих положений. В работе [1] для изотермических условий отверждения наблюдались три температуры  $T_{\text{отв}}$ , при которых изменения вязкоупругих свойств отверждающихся композиций имели качественно различный характер. При  $T_{\text{отв}} < T_c$  в точке гелеобразования  $T_{c,\text{г}}$  имеет место толь-

Рис. 1. Зависимость относительного времени гелеобразования ( $1-3$ ) и  $T_c$  предельно отверженных эпоксидных композиций ( $1'-3'$ ) от количества модификатора ДБФ ( $1, 1'$ ), олеокса ( $2, 2'$ ) и ПОЭП ( $3, 3'$ ).  $\tau_{\text{г.м}}$  и  $\tau_{\text{г.н}}$  — время гелеобразования модифицированной и немодифицированной композиций соответственно



ко один переход из вязкотекучего состояния в стеклообразное, что на кинетических кривых проявляется в резком возрастании относительной жесткости и в прохождении через максимум показателя механических потерь. При  $T_{\text{отв}} > T_{c,\text{г}}$ , но ниже температуры стеклования предельно отверженной композиции  $T_{c,\infty}$  наблюдается переход, связанный с процессом гелеобразования и застекловывания системы на предельных стадиях отверждения, при этом двухступенчатому возрастанию относительной жесткости соответствуют два максимума показателя механических потерь. При  $T_{\text{отв}} > T_{c,\infty}$  система не достигает стеклообразного состояния, и на кинетических кривых наблюдается один переход, относящийся к гелеобразованию.

Предварительная оценка  $T_c$  исследуемых композиций показала, что  $T_{c,\infty}$  немодифицированной композиции равна  $118^\circ$ ; ее зависимость от природы и количества модификатора приведена на рис. 1 (кривые  $1'-3'$ ).  $T_{c,\text{г}}$  немодифицированной композиции лежит в области  $35^\circ$ , ее зависимость от природы и количества модификатора аналогична изменению  $T_{c,\infty}$ . Кинетику изменения вязкоупругих свойств исследовали в температурном интервале  $T_{c,\text{г}} < T_{\text{отв}} < T_{c,\infty}$ , когда удается разделить процессы гелеобразования и стеклования. Для исключения эффекта разной удаленности  $T_{\text{отв}}$  от  $T_{c,\text{г}}$  и  $T_{c,\infty}$  использовали температуру  $68^\circ$ , т. е. ниже  $T_{c,\infty}$  соответствующей композиции.

Фазовое равновесие в системах ЭД-20 — ДЭТА — модификатор с заданной степенью конверсии эпоксидных групп исследовали интерференционным микрометодом. При проведении измерений использовали композиции ЭД-20 — ДЭТА при различных соотношениях компонентов, отверженные

до предельных стадий (с контролем глубины превращения эпоксидных групп методом ИК-спектроскопии). Проведение опытов, обработка интерферограмм и построение фазовых диаграмм не отличались от описанных в работах [3, 4].

Приведенные на рис. 2 кинетические кривые изменения относительной жесткости  $1/P^2$  и показателя механических потерь  $1/n$  показывают, что для исследованных нами трехкомпонентных систем имеет место описанный выше характер изменения вязкоупругих свойств отверждения композиций при  $T_{c,r} < T_{ov} < T_{\infty}$ . Присутствие в композиции модифицирующего компонента сказывается на положении переходов, на скоростях гелеобразования и застекловывания систем.

Так, в присутствии ДБФ резко понижается скорость гелеобразования (ее оценивали по времени гелеобразования  $\tau_g$ , по положению максимума

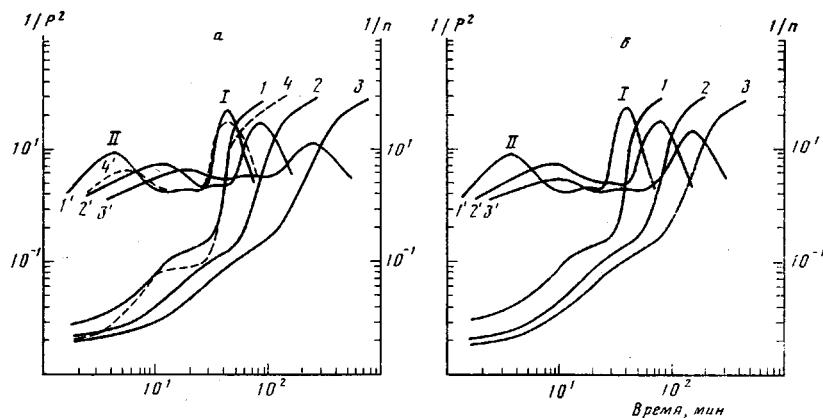


Рис. 2. Кинетика изменения относительной жесткости  $1/P^2$  (1–4) и показателя механических потерь  $1/n$  (1'–4') при изотермическом нагревании композиций с различным содержанием модификатора:

а: 1, 1' – 3, 3' – ДБФ; 4, 4' – ПОЭП; количество модификатора, вес. %: 1, 1' – 0; 2, 2' – 5; 3, 3', 4, 4' – 15. Температура отверждения: 1, 1' – 50; 2, 2' – 41; 3, 3' – 35; 4, 4' – 46°; б: олеокс, вес. %: 1, 1' – 0; 2, 2' – 5; 3, 3' – 15. Температура отверждения: 1, 1' – 50; 2, 2' – 42; 3, 3' – 38°

пика II на зависимостях  $1/n$ , рис. 2), расширяется область механических потерь гелеобразования и стеклования. Стеклование композиций (пик I на кривых  $1/n$  рис. 2) также наступает при больших временах. ПОЭП, значительно больше отличающейся по параметру растворимости (таблица) от эпоксидного олигомера по сравнению с ДБФ, практически не изменяет скорость гелеобразования и стеклования композиций. Полуширина максимумов механических потерь остается неизменной (рис. 2, а, кривая 4). Влияние олеоокса (до 15 вес. %) на скорость гелеобразования и стеклования аналогично ДБФ (рис. 2, б), а при большем его содержании оно становится более сложным (рис. 1, кривая 2).

Такое влияние модификаторов на вязкоупругие свойства отверждающихся композиций связано, по нашему мнению, с процессами фазового разделения, протекающими одновременно с реакцией отверждения олигомера. Действительно, прямые экспериментальные исследования, расчетные и экспериментально полученные значения критических концентраций модификаторов  $\Phi_{cr}$  подтверждают, что расслаивание систем наступает для выбранных модификаторов на разных этапах отверждения. Из диаграмм фазового равновесия, построенных в координатах концентрация модификатора – степень конверсии эпоксидных групп, видно, что в случае ПОЭП (рис. 3, кривые 1–3) фазовое разделение композиции происходит на ранних стадиях отверждения, когда система находится в вязкотекучем состоянии. Это обеспечивает достаточно высокую полноту фазового разде-

ления еще до начала гелеобразования. При этом содержание модификатора в полимерной фазе незначительно, и эффект пластификации практически не проявляется, о чем свидетельствуют теоретические расчеты и практически найденные значения критических концентраций модификаторов в эпоксидных композициях ЭД-20 – ДЭТА (соотношение на конечной стадии отверждения), а также незначительная зависимость  $T_{\infty}$  от содержания ПОЭП.

| Модификатор                                     | ДБФ  | Олеокс | ПОЭП |
|---|------|--------|------|
| Параметр взаимодействия                         | 0,49 | 0,59   | 1,18 |
| Критическая концентрация модификатора, об. доли |      |        |      |
| расчетная                                       | 0,18 | 0,10   | 0,02 |
| экспериментальная                               | 0,20 | 0,09   | 0,02 |

Критические концентрации модификаторов в предельно отверженной композиции ЭД-20 – ДЭТА в равновесных условиях определяли по урав-

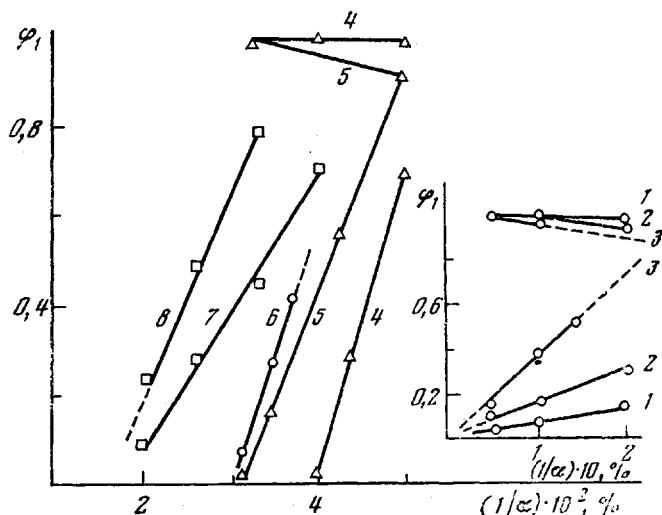


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния систем ЭД-20 – ДЭТА – модификатор ПОЭП в координатах степень конверсии эпоксидных групп ( $\alpha$ ) – объемная доля модификатора ( $\varphi_1$ ) при различных температурах:  
 $T = 20$  (4), 30 (5, 7), 50 (1, 6, 8), 70 (2) и 100° (3); 1–3 – ПОЭП, 4–6 – олеокс,  
6–8 – ДБФ

нению Флори – Ренера [5] с использованием параметра Флори – Хаггинаса, рассчитанного по разности параметров растворимости модификатора и эпоксидной композиции. Узлами полимерной сетки, образованной при отверждении композиции ЭД-20 – ДЭТА, служат молекулы отвердителя, поэтому функциональность сетки была принята равной пяти, а молекулярная масса цепей между узлами сетки – равной молекулярной массе эпоксидного олигомерса. Заметим, что рассчитанная  $\varphi_{kp}$  близка к значению  $\varphi_{kp}$ , оцененной по концентрационной зависимости  $T_{\infty}$ .

В случае ДБФ фазовое разделение наступает на достаточно глубокой стадии отверждения (рис. 3, кривые 7, 8). В связи с низкими значениями коэффициента диффузии ДБФ при этих степенях конверсии микрогетерогенность систем возрастает [6], что приводит к уширению областей перехода. В состоянии предельного отверждения содержание ДБФ в полимерной фазе достаточно велико, что обеспечивает значительное понижение  $T_{\infty}$  (рис. 1, кривая 1), т. е. для ДБФ наблюдается четко выраженный пластифицирующий эффект.

Таким образом, система ЭД-20 – ПОЭП к началу гелеобразования приходит с минимальным содержанием ПОЭП, а система с ДБФ содержит

его практически столько же, сколько и в исходной смеси. Поэтому, если исходить из эффекта разбавления системы инертным компонентом, максимальное понижение скорости реакции наблюдается в случае с ДБФ, ПОЭП.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
6 XI 1979

Московский авиационный технологический  
институт им. К. Э. Циолковского

Институт физической  
химии АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. G. Babayevskii, J. K. Gillham, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 2067, 1973.
2. Д. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров. «Химия», 1976, стр. 135.
3. А. Е. Чалых, Физико-химические методы исследования полимеров, «Знание», № 8, 1975, стр. 30.
4. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., **A17**, 2603, 1975.
5. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953, p. 13.
6. С. А. Ненахов. Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева, 1978.

#### INFLUENCE OF MODIFIERS ON THE GELATION AND RUBBER-GLASS TRANSITION DURING THE CURE OF EPOXIDE COMPOSITIONS

Budnik Yu. M., Khozin V. G., Babayevskii P. G.,  
Tchalykh A. Ye., Voskresenskii V. A.

#### Summary

The influence of the nature and amount of modifiers of different chemical structure, molecular mass and solubility on the kinetics of processes of curing of epoxy-diane oligomer by diethyltriamine has been studied.