

УДК 541.64:539.199:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ
СПИНОВОГО ЗОНДА

Сафонов Г. П., Каплунов И. Я., Пак В. М.

С помощью парамагнитных частиц исследована молекулярная подвижность в неотверженных эпоксидных диановых смолах и в смесях этих смол с низкомолекулярными карбоксилсодержащими нитрильными каучуками, а также в отверженных составах. Вычислены времена корреляции и энергии активации вращательного движения спинового зонда в исследованных смесях и их зависимости от состава. С увеличением содержания нитрильного каучука в отверженных композициях подвижность зонда увеличивается. Энергия активации в исследованных системах мало зависит от состава и изменяется от 21 до 55 кДж/моль. Полученные результаты обсуждаются в зависимости от марки использованной смолы в рамках пластификации каучуком.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярной подвижности ряда эпоксидных диановых смол, а также их смесей с нитрильными каучуками и олигодиенуретандиэпоксидом. Исследовались продукты в исходном и отверженном состояниях.

Использованные эпоксидные смолы представляли собой промышленные партии материала марки ЭД-22, ЭД-16, ЭД-8, выпускаемые согласно ГОСТ 10587-75. Исследовали также чешскую эпоксидную смолу Э-2000, английскую — Эпикот 1004 и швейцарскую — Арапльдит В и 6084 с молекулярной массой, изменяющейся от 880 до 1500. В качестве модификатора применяли низкомолекулярный сополимер дивинила, акрилонитрила и метакриловой кислоты марки СКН-26-1А и олигоуретандиэпоксид ПДИ-ЗА. Использовали также промышленные образцы высокомолекулярного каучука СКН-40 и эластомера ГЭИ-150 (в композиции, состоящей из 50% СКН-40 и 50% фенолформальдегидной смолы).

В качестве отвердителей применяли триэтаноламин (ТЭА), полиэтиленполиамин (ПЭПА) и изометилтетрагидрофталевый ангидрид (*изо*-МГФА).

Смеси эпоксидных смол с каучуками готовили непосредственным перемешиванием компонентов при 100–120°. Для приготовления отверженных композиций в стеклянный реактор загружали необходимое количество смолы и каучука. При 90–95° смесь тщательно перемешивали и вакуумировали в течение 1 ч. *Изо*-МГФА вводили в горячую смесь под вакуумом, ТЭА и ПЭПА добавляли при таких же условиях ($T=40$ – 50 °). После перемешивания в течение 10–15 мин смесь заливали в формы. Отверждение составов с *изо*-МГФА проводили при 120° в течение 20–24 ч, а с ТЭА – 8–10 ч при комнатной температуре и 8–10 ч при 100–120°.

Молекулярную подвижность в полимерах и композициях определяли с помощью парамагнитных частиц на радиоспектрометре РЭ-1301 в интервале температур 30–200°. Температуру определяли с точностью $\pm 0,50$ [1]. В качестве спинового зонда использовали стабильный иминоксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилциперидин-1-оксим, который в неотверженных образцах растворялся, а в твердые диффундировал (концентрация $\sim 10^{16}$ частиц/ см^3). По параметрам компонент сверхтонкой структуры спектров [2] вычисляли время корреляции τ_c вращательной диффузии радикала в полимерах и рассчитывали параметры уравнения Аррениуса для τ_c . Для парамагнитных зондов, растворенных в отверженных эпоксидных смолах, в том числе с небольшим количеством каучука, спектр поглощения в использованном температурном диапазоне представляет собой сильно уширенный синглет, так что он практически не регистрируется на диаграмме.

Спектры всех образцов, используемые для вычислений, состояли из трех хорошо разрешенных компонент сверхтонкой структуры. Времена

корреляции во всех случаях уменьшаются с увеличением температуры и хорошо спрятываются в координатах $\lg \tau_c - 1/T$. На рис. 1 приведены зависимости логарифма τ_c от обратной температуры для некоторых исследованных полимеров. Для смесей эпоксидных смол с каучуками, а также для полимеров и композиций, исследованных в настоящей работе, зависимость времен корреляции от температуры аналогична приведенной на этом рисунке. В таблице представлены активационные параметры времен корреляции в исследованных системах. Видно, что они мало отличаются друг от друга.

Времена корреляции зонда в неотверженных эпоксидных смолах увеличиваются с ростом их молекулярной массы (рис. 2). Зависимости времен корреляции соответствующих смесей от содержания нитрильного каучука приведены на рис. 3. Видно, что наиболее сильно изменяется

Значения активационных параметров вращательной диффузии спинового зонда в эпоксидных смолах, каучуках и их смесях

Исследованный образец	E_a , кДж/моль	$\lg \tau_0$	M
ЭД-22	50	-18	350
ЭД-16	46	-16	540
ЭД-8	55	-17	1050
Аральдит В	50	-17	880
СКН-26-1А	46	-17	2000–20 000
СКН-40	42	-16	20 000–200 000
ГЭН-150в	42	-15	Спиртный продукт
ПДИ-3А	42	-15	4000–5000
ЭД-22 смеси: СКН-26-1А (20–90 вес. %)	38–42	-14 – -16	—
ЭД-16 СКН-26-1А (20–90 вес. %)	42–50	-16 – -17	—
Аральдит В+СКН-26-1А (20–70 вес. %)	46–55	-16 – -17	—
ЭД-16+СКН-26-1А (30–90 вес. %) *	38–42	-14 – -16	—
ЭД-22+СКН-26-1А (30–90 вес. %) *	24–29	-13 – -14	—

* Отверженная амином смесь.

подвижность композиций с Аральдитом В. Для двух других составов изменение подвижности зонда меньше. Это связано, по-видимому, с тем, что подвижности в исходном состоянии этих смол мало отличаются от подвижности каучука. Активационные параметры исследованных систем близки к параметрам исходных систем (таблица). Следует отметить, что аналогичные закономерности соблюдаются и для смесей эпоксидных смол с ПДИ-3А.

Наряду с неотверженными смесями эпоксидных смол с нитрильным каучуком СКН-26-1А и олигомером ПДИ-3А были исследованы отверженные композиции ЭД-22 и ЭД-16 с этими же модификаторами. Для отверженных составов энергия активации меньше, а времена корреляции больше, чем для соответствующих неотверженных образцов. При отверждении с помощью ТЭА или ПЭПА с увеличением содержания СКН-26-1А энергия активации E_a несколько растет, приближаясь к значению E_a для неотверженных образцов. Для составов с ЭД-22 энергия активации меньше, чем для составов с ЭД-16. Как видно из рис. 3, для композиций с ЭД-22 и с ЭД-16 при увеличении содержания каучука растет энергия активации и уменьшается время корреляции, что свидетельствует о росте подвижности в композиции. Такие же закономерности имеют место и для композиций с ПДИ-3А, отверженных аминами. Использование в качестве отвердителей ангидрида еще больше снижает подвижность композиции, что проявляется в значительном уменьшении энергии активации (до 8–28 кДж/моль) и в значительном увеличении времен корреляции зонда. Для исследованных составов величина указанных параметров не зависит от содержания каучука. Следует заметить, что для всех изученных

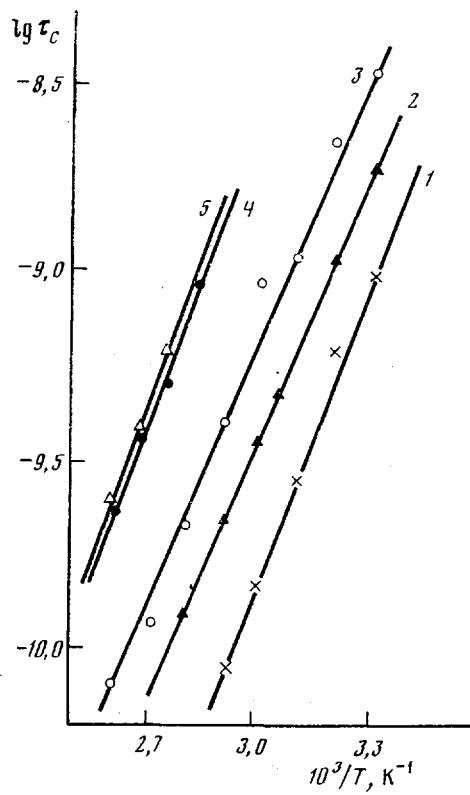


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времен корреляции зонда в неотверженных эпоксидных смолах и каучуке от обратной температуры: 1 – ЭД-22; 2 – СКН-26-1А; 3 – ЭД-16; 4 – ЭД-8; 5 – Аральдит В

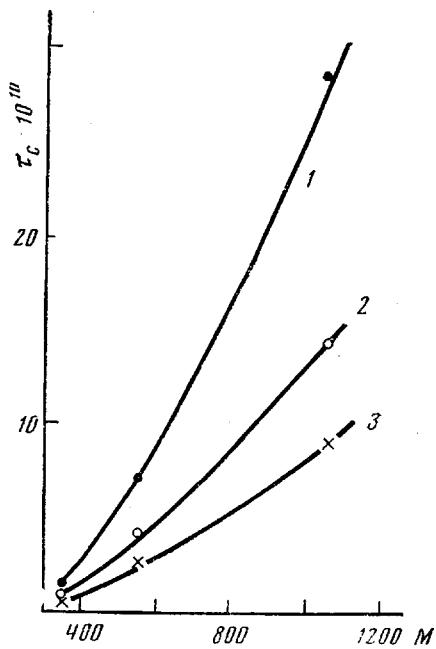


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времен корреляции зонда в неотверженных эпоксидных смолах от молекулярной массы при 60 (1), 70 (2) и 80° (3)

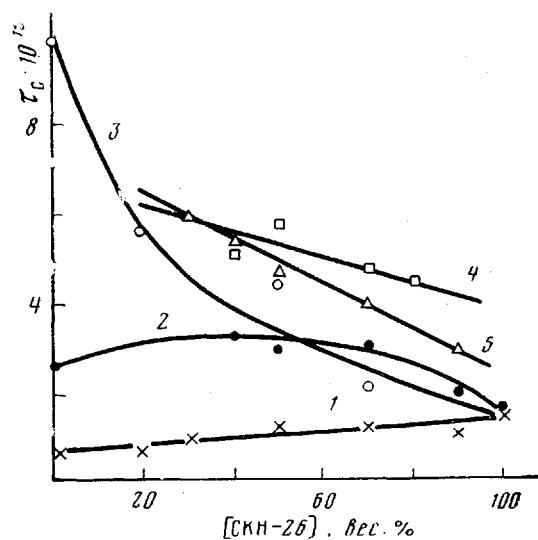


Рис. 3. Зависимость времен корреляции зонда при 80° для неотверженных смесей каучука СКН-26-1А с эпоксидными смолами ЭД-22 (1), ЭД-16 (2), Аральдитом В (3), а также для отверженных составов СКН-26-1А с ЭД-22 (4) и ЭД-16 (5)

систем наблюдается корреляционная зависимость между энергией активации E_a и логарифмом предэкспоненциального множителя τ_c , аналогичная наблюдавшей ранее [2] и удовлетворяющая уравнению $\lg \tau_c = -9,3 - 0,63 E_a$.

Модификация эпоксидных смол нитрильными низкомолекулярными каучуками приводит к пластификации композиций. При этом уменьшается температура стеклования, увеличивается подвижность молекул [3], растет адгезия к полимерным пленкам [4] отверженных составов. Отмечается также гетерогенность таких композиций [3, 5, 6]. При длительной выдержке в течение нескольких месяцев при комнатной температуре неотверженные композиции СКН-26-1А с эпоксидными смолами ЭД-16, ЭД-22, Аральдит В постепенно расслаиваются, что свидетельствует об их гетерогенности в исходном состоянии. Анализ полученных выше результатов показывает, что наибольшее пластифицирующее влияние СКН-26-1А оказывает на высокомолекулярные неотверженные смолы и отверженные амином композиции. Отверждение составов ангидридами не приводит к изменению подвижности в зависимости от состава. Учитывая улучшение совместимости смолы с каучуком при ангидридном отверждении [5, 7] можно предположить, что наилучшее пластифицирующее действие каучук оказывает в случае его несовместимости со смолой. Адгезия к пластмассам и металлам в этом случае также выше [4].

При рассмотрении эпоксидно-каучуковой композиции как гетерогенной следует учесть, что «микрогетерофазы» состоят как из областей образованных каучуком, так и из эпоксидной смолы. В неотверженных составах подвижность областей мало отличается друг от друга, следовательно, получается усредненная подвижность. При этом, естественно, максимальное отличие подвижности в исходном состоянии приводит к более резкой зависимости ее от состава (рис. 2). Форма линии сигнала ЭПР и его положение одинаковы для изученных систем, следовательно, гетерогенность мало влияет на форму результирующего спектра ЭПР.

В результате отверждения композиций полимеризуются как эпоксидная, так и каучуковая фазы. Происходит также сополимеризация эпоксидной смолы и СКН-26-1А [8], что уменьшает подвижность каучука за счет наличия более полярных эпоксидных молекул. С увеличением количества каучука в композиции все меньшая его доля связана с эпоксидной смолой. Кроме того, при содержании каучука >50 вес.% в похожих системах происходит обращение фазы. В этом случае основная фаза — каучук, а дисперсная фаза состоит из смолы. Можно предположить такое обращение и в исследованных случаях; наблюдаемые явления не противоречат этому. Учитывая то, что более жесткая эпоксидная фаза не дает вклад в спектр сверхтонкой структуры можно считать, что измеряемая таким образом подвижность зонда характеризует изменения в эластичной фазе под влиянием состава и температур. Следовательно, подвижность в этом случае растет с увеличением каучука в смеси. Аналогичным образом можно объяснить уменьшение подвижности, наблюдаемое при модификации каучука СКН-40 фенолформальдегидной смолой, при получении ГЭН-150 (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. И., Виденеев Ю. Д. Опыт использования прибора Ф 116/1 в качестве терморегулятора для криогенной техники.— Приборы и системы управления, 1967, № 6, с. 45.
2. Сафонов Г. П., Ольхов Ю. А., Энтелис С. Г. Исследование молекулярной подвижности в полизфирах и сшитых полиуретанах на их основе.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 343.
3. Готлиб Е. М., Литвина Т. Г., Киселева Р. С., Соколова Ю. А., Зеленев Ю. В., Николаева А. Д., Воскресенский В. А. Исследование модификации эпоксидных полимеров карбоксилодержащими каучуками.— Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 10, с. 793.

4. Сафонов Г. П., Ким К. С., Каплунов И. Я., Пак В. М., Букин Б. А. Адгезионная способность эпоксидных смол, модифицированных нитрильными каучуками.— Пласт. массы, 1977, № 9, с. 9.
5. Meeks Alan C. Fracture and mechanical properties of epoxy resins and rubber-modified epoxy resins.— Polymer, 1974, v. 15, № 10, s. 675.
6. Дадали А. А., Иржак В. И., Волков В. М., Карповник В. И., Розенберг Б. А., Ени-колопян Н. С. О молекулярной подвижности цепей каучука в жесткой трехмерной эпоксидной матрице.— Высокомолек. соед. Б, 1977, 19, № 2, с. 92.
7. Донских В. И., Николаева Э. П. Эпоксидно-каучуковые композиции повышенной эластичности.— В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М.: Химия, 1973, с. 60.
8. Гурман Л. М., Пшеницина В. П., Гриневская Л. А., Акутин М. С. Отверждение эпоксидных олигомеров, модифицированных каучуком.— Пласт. массы, 1970, № 3, с. 41.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт электромеханики

Поступила в редакцию
28.XII.1979

STUDY OF THE MOLECULAR MOBILITY OF MODIFIED EPOXY RESINS
BY SPIN PROBE METHOD

Safonov G. P., Kaplunov I. Ya., Pak V. M.

Summary

The molecular mobility in uncured epoxy diene resins and their blends with low-molecular carboxyl-containing nitrile rubbers as well as in cured compositions has been studied with the aid of paramagnetic particles. The correlation times and activation energies of rotational motion of a spin probe in blends under study and their dependences on the composition are calculated. The probe mobility is increased with enhancing of the content of nitrile rubber in cured compositions. The activation energy in these systems slightly depends on the composition changing from 21 up to 55 kJ/mol . The results obtained are discussed depending on the type of resin used in the framework of rubber plasticization.
