

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МОСТИКОВЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

**Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Пономарева Т. И.,
Прут Э. В., Дудина Л. А., Розенберг Б. А.**

Систематические исследования закономерностей, связывающих физико-механические свойства отверженных эпоксидных смол со строением исходных эпоксисоединений и отвердителей, начаты недавно. В литературе имеются лишь разрозненные данные об исследованиях в этой области [1, 2].

В настоящей работе приведены результаты исследования физико-механических свойств отверженных ароматическим диамином диглицидиловых эфиров дифенилов с мостиковыми (O , S , CH_2 , CO , SO_2 , без мостика) заместителями.

Исходные диглицидиловые эфиры дифенилов очищали перекристаллизацией с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса. В качестве отвердителя использовали диаминонитридин (ДАН), который очищали по методике работы [3].

Для определения физико-механических характеристик (прочность на растяжение, модуль упругости) из исследуемых композиций отливали пленки и вырезали

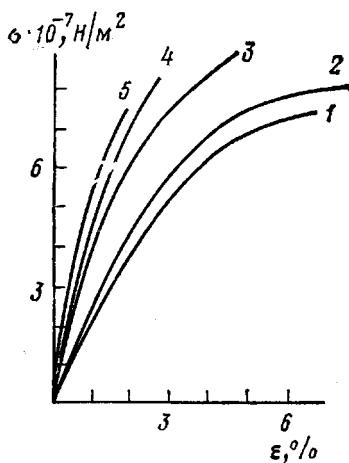


Рис. 1

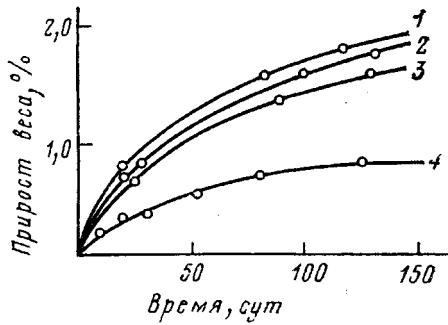


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма σ - ε композиции на основе диглицидилового эфира и 4,4'-дифенилметана (1), 4,4'-дифенилоксида (2), 4,4'-бензофенона (3), 4,4'-дифенила (4) и 4,4'-дифенилсульфона (5)

Рис. 2. Кинетика сорбции воды эпоксидными полимерами на основе 4,4'-дифенилметана (1), 4,4'-дифенилоксида (2), 4,4'-дифенилсульфона (3) и 4,4'-дифенила (4)

из них лопаточки. Испытание проводили на разрывной машине «Инстрон» при постоянной скорости деформации 1 мм/мин.

Температуру стеклования определяли двумя методами: калориметрическим и термомеханическим. Термомеханическим методом температуру стеклования определяли на приборе УИП-70 с программированным нагреванием и автоматической записью деформаций. Скорость увеличения температуры 1,25 град/мин, нагрузка на образец $12 \cdot 10^6$ Н/м². Точность измерения деформации $5 \cdot 10^{-6}$ мм, температуры – 1°. Теоретические значения температуры стеклования рассчитывали по величине инкрементов, согласно работе [4].

Для выяснения зависимости физико-механических свойств отверженных диглицидиловых эфиров дифенилов от их строения, прежде всего необходимо выбрать режимы отверждения, при которых физико-механиче-

Таблица 1

Оптимальные режимы процесса отверждения исследуемых полимеров

	Диглицидиловые эфиры	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	Режим отверждения	
			T°	время, τ
1	4,4'-Дифенилоксида	80	80	22
			110	6
			140	3
2	4,4'-Дифенилметана	64—66	100	22
			120	4
			150	5
3	4,4'-Дифенилсульфида	45—46	70	5
			100	13
			140	5
4	4,4'-Бензофенона	134—136	135	8
			160	13
5	4,4'-Дифенила	150	155	20
6	4,4'-Дифенилсульфона	165	165	22
			170	5

Таблица 2

Физико-механические свойства полимеров на основе диглицидиловых эфиров 4,4'-дифенилов с мостиковыми заместителями

Диглицидиловые эфиры 4,4'-дифенилов с мостиками	Стеклообразное состояние			Высокоэластическое состояние		
	$\sigma \cdot 10^{-7}$, Н/м ²	ε , %	$E \cdot 10^{-7}$, Н/м ²	$\sigma \cdot 10^{-7}$, Н/м ²	ε , %	$E \cdot 10^{-7}$, Н/м ²
—O—	8,2	9,0	220	0,21	14,0	1,5
—S—	7,7	5,5	234	0,19	8,0	2,2
—CH ₂ —	8,8	4,9	215	0,14	9,1	1,45
—CO—	9,3	5,2	360	0,18	20,7	2,0
—	7,3	2,7	500	0,32	65,0	2,4
—SO ₂ —	7,7	1,8	510	—	—	—

ские свойства были бы максимальными. Выбор режимов отверждения проводили с помощью сканирующего микротермометра по ранее разработанной методике [5] (табл. 1).

При варьировании режима в широком интервале прочностные свойства колеблются в небольших пределах ($\pm 20\%$).

На рис. 1 приведена диаграмма $\sigma - \varepsilon$ для исследуемых композиций. Как видно из рисунка, отверженные композиции с мостиковым заместителем SO₂ и без заместителя разрушаются хрупко, в то время как композиции с мостиками O, S проявляют типичную для эпоксидных соединений область вынужденной эластичности, полимеры с группой CO занимают промежуточное положение. Многочисленные попытки получить образцы из эпоксидных соединений с мостиком SO₂ и без мостика, которые смогли бы проявить область вынужденной эластичности, не привели к положительным результатам.

По-видимому, для этих соединений характерно хрупкое разрушение при комнатной температуре. Поэтому сравнение прочностных характеристик, приведенных в табл. 2, для исследованных эпоксидных связующих является не вполне корректным из-за различного механизма разрушения отверженных образцов.

В табл. 2 приведены данные о некоторых физико-механических свойствах в стеклообразном и высокоэластическом состояниях ряда композиций на основе диглицидиловых эфиров дифенилов с мостиковыми заместите-

лями, отверженных 2,6-диаминопиридином. Как видно из таблицы, изменение в природе мостиковых групп слабо сказывается на прочностных свойствах этих полимеров в стеклообразном состоянии.

В то же время наблюдается четко выраженная тенденция к увеличению модуля упругости полимеров и снижению их предельной деформации с увеличением барьера внутреннего вращения вокруг мостиковой группы [6].

Исследование физико-механических свойств указанных полимеров в высокоэластическом состоянии (температура испытания $T_c = 40^\circ$) показывает, что как и в стеклообразном состоянии прочностные свойства полимеров весьма близки. Большие деформации при испытании полимеров на основе 4,4'-диглицидилового эфира дифенила в высокоэластическом состоянии связаны с протеканием термодеструкции, поскольку остаточная деформация данного полимера очень высокая. Об этом свидетельствуют термогравиметрические испытания этой композиции: при нагревании на воздухе (скорость нагревания 2,5 град/мин) в интервале температур 20–250° потери в весе составляют 7,5% при 180° и 8,5% при 210° (при этом пленка сильно карбонируется), в то время как полимеры с гибкими мостиковыми группами теряют в весе всего лишь 0,3–0,5%.

Таблица 3
Температура стеклования и упаковка исследованных полимеров

Диглицидиловые эфиры 4,4'-дифенилов с мостиками	Отвердители				K_{20}	K_c^*		
	ДАП		<i>m</i> -ФДА					
	$T_{\text{расч}}$ с	$T_{\text{эксп}}$ с	$T_{\text{расч}}$ с	$T_{\text{эксп}}$ с				
—O—	153	120	135	137	0,715	0,6940		
—S—	157	135	139	128	0,715	0,6973		
—CH ₂ —	151	110	134	135	0,712	0,6922		
—CO—	162	147	—	—	0,713	0,6990		
—	165	170	—	—	0,738	0,7133		
—SO ₂ —	204	147	—	—	—	—		

* — Коеффициент молекулярной упаковки при температуре стеклования.

Большие различия наблюдали в значениях коэффициента молекулярной упаковки K_{20} полимеров, содержащих мостиковую группу и при отсутствии таковой (табл. 3). Коеффициент молекулярной упаковки рассчитывали по формуле [7]

$$K = V_{\text{собс}} / V_{\text{ист}} = (N_A \sum \Delta V_i) / (M/d)$$

О более высокой плотности упаковки полимера на основе дифенила свидетельствуют, по-видимому, данные кинетики сорбции воды в исследованных полимерах (рис. 2). Из рисунка видно, что как текущая, так и предельная скорость водопоглощения полимера на основе диглицидилового эфира дифенила в 2 раза меньше, чем у полимеров с мостиковыми (O, S, CH₂) заместителями.

В табл. 3 приведены также расчетные данные и экспериментальные значения температур стеклования для полимеров, полученных отверждением ДАП и *m*-фенилендиамином.

Заниженные значения экспериментальных температур стеклования при отверждении ДАП, особенно для соединений с гибкими мостиковыми группами, по-видимому, связаны с протеканием как процесса полимеризации [8], так и наличием циклизации [9]. Окончательное решение этого вопроса требует дальнейших исследований.

Таким образом, при постановке задачи предполагалось, что природа мостиковых групп должна оказать заметное влияние на физико-механические свойства полученных полимеров. Однако, как видно из результатов, природа мостиковых групп заметно сказывается на модуле упругости, на предельной деформации при растяжении и на температуре стеклования, в то же время практически не влияет на прочностные свойства полученных полимеров.

Авторы благодарят Ю. М. Кобельчука за любезно предоставленные мономерные соединения и Л. В. Кармилову за помощь в термогравиметрических испытаниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефремова А. И., Джавадян Э. А., Юречко Н. А., Шологон И. М., Розенберг Б. А. Влияние положения эпоксидных групп в ароматическом ядре на кинетику их взаимодействия с аминами.—Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 5, с. 1112.
2. Юречко Н. А., Евтушенко Г. Т., Липская В. А., Шологон И. М., Иржак Б. И., Розенберг Б. А. Влияние химической изомерии глицидных эфиров дифенолов на молекулярную подвижность, прочностные и деформационные свойства эпоксиполимеров.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2326.
3. Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А. Исследование влияния природы мостиковых групп в эпоксидных соединениях на кинетику процесса отверждения.—Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 780.
4. Пономарева Т. И., Иржак Б. И., Розенберг Б. А. О связи температуры стеклования сетчатых эпоксидных полимеров с их химическим строением.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 597.
5. Дастан С. П. Особенности неизотермических процессов синтеза полимеров: Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1977, 215 с.
6. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Адррова Н. А., Флоринский Ф. С. Релаксационные механические свойства ароматических полиимидов разного строения.—Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2093.
7. Слонимский Г. А., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Об упаковке макромолекул в полимерах.—Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
8. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Роль протонодонорных соединений в инициировании полимеризации эпоксидных соединений третичными аминами.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1697.
9. Тростанская Е. Б., Бабаевский П. Г. Формирование сетчатых полимеров.—Успехи химии, 1971, т. 40, № 1, с. 117.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1980

УДК 541.64:678.7

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Шутилин Ю. Ф.

Структура и свойства многокомпонентных полимерных систем являются предметом постоянных исследований теоретического и прикладного характера [1]. Совместимость ряда промышленных каучуков оценивали различными методами [1–8], однако особенности совмещения эластомеров требуют дополнительного изучения.

Для исследования были взяты бинарные смеси на основе промышленных каучуков: цис-изопренового (СКИ-3, ГОСТ 14925-69), стереорегулярного бутадиенового (СКД, ГОСТ 14924-69); нестереорегулярного натрийбутадиенового (СКБ-35р, ГОСТ 2188-51); бутадиенитрильного (СКН-40, ГОСТ 7738-65); бутадиенстирольных эмульсионной (СКС-30АРКП, ТУ 3810 3136-76) и растворной (ДССК-25, опытный) полимеризации. Характеристики эластомеров соответствовали требованиям ГОСТ и ТУ; значения параметров растворимости равны для СКБ-35р – 8,22, СКИ-3 – 8,25, СКД – 8,33, СКС-30 – 8,48, СКН-40 – 9,90 (кал/см³)^{0,5} [8, 9].

Смеси, кроме пар СКИ-3+СКБ и СКД+СКБ, готовили на вальцах при 60±5° по обычным методикам в течение 10 мин. Для смешения СКБ с СКИ-3 и с СКД использовали предварительно заготовленные каучукингредиентные маточные смеси, кото-