

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 12

УДК 541.64:547.565.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА РЕЗОРЦИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ КАУЧУКОМ

*Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Зайцев Ю. С.,
Кулик Т. А., Высоцкая Г. В., Веселовский Р. А.*

Изучено влияние модифицирующих добавок низкомолекулярного полибутиданового каучука с концевыми карбоксильными группами на деформационно-прочностные и релаксационные свойства эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина. Показано, что введение низкомолекулярного каучука в эпоксидный полимер приводит к формированию двухфазных систем с высокой степенью молекулярной несовместимости, обладающих комплексом хороших физико-механических свойств.

Среди эпоксидных олигомеров существенный интерес представляет диглицидиловый эфир резорцина (ДГР), поскольку полимеры на его основе характеризуются высокими механическими свойствами, имеют повышенную теплостойкость [1].

Однако как и другие отверженные эпоксидные олигомеры, полимеры на основе ДГР отличаются высокой хрупкостью. В случае полимеров на основе диглицидиловых эфиров бисфенолов (ДГБ) было показано [2–4], что значительной эффективности в повышении их стойкости к действию ударных нагрузок и температурных перепадов можно достичь при введении в полимер низкомолекулярных каучуков с концевыми реакционноспособными группами. Система с оптимальными свойствами получается тогда, когда эластомер хорошо смешивается с неотверженным олигомером и выделяется в виде второй фазы при гелеобразовании и дальнейшем отверждении.

В работах [5, 6] отмечалось, что наилучшими модифицирующими свойствами обладают каучуки, содержащие реакционноспособные группы ($-COOH$, $-OH$, $-SH$), образующие прочные химические связи с эпоксидными группами.

С этих позиций вопрос модификации эпоксидных полимеров на основе ДГР изучен явно недостаточно. Данная работа посвящена исследованию физико-механических свойств эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина, модифицированных низкомолекулярным каучуком.

В качестве ДГР был взят промышленный олигомер марки УП-637 с эпоксидным числом 33,4 и $M=220$. В качестве низкомолекулярного каучука использовали жидкий полибутидановый каучук с концевыми карбоксильными группами СКД-КТРА и $M=2800$, количеством карбоксильных групп 3,1%; отверждающим агентом служил бисимидазолин себациновой кислоты марки УП-0639, который вводили в стехиометрическом количестве.

Одновременно с целью сравнения в ряде экспериментов исследовали образцы на основе промышленного дианового олигомера ЭД-20 с эпоксидным числом 21,4 и $M=410$.

Для образования химических связей между молекулами каучука и эпоксидного олигомера предварительно проводили реакцию этерификации между карбоксильными группами каучука и эпоксидными группами при 433 К в течение 2 ч [7].

Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 100–150 мкм, которые получали при отверждении полимерных композиций между двумя полироваными поверхностями металлических плит, покрытых тонким слоем антиадгезии.

ва. Испытания на изгиб и ударную вязкость проводили на блочных образцах. Отверждение образцов проводили при 398 К в течение 7 сут.

Прочностные свойства пленок определяли на динамометре «Поляни» [8] при скорости растяжения 0,0065 см/с.

Исследование ползучести образцов и определение термомеханических свойств проводили на приборе, обеспечивающем постоянное напряжение в условиях одностороннего растяжения [9]. Динамические механические свойства изучали на установке [10].

Испытания образцов на изгиб проводили на разрывной машине ZMG при скорости деформации 12 мм/мин.

Проследим за влиянием концентрации вводимого каучука на термомеханические свойства эпоксидных полимеров. На рис. 1 представлены термомеханические кривые для образцов на основе исходных и модифицированных олигомеров, определенные при напряжении 1 МПа. Видно, что добавка каучука в весьма широком диапазоне концентраций (до 30 вес. ч. на 100 вес. ч. модифицированного олигомера) не приводит к существенному уменьшению температуры стеклования T_c . В случае небольших добавок каучука (~ 10 вес. ч.) наблюдается даже некоторое повышение T_c по сравнению с немодифицированным олигомером. Отличительной особенностью полимеров на основе ДГР, как следует из рис. 1 (кривые 1–4), является значительный температурный интервал высокозластического состояния, составляющий $\sim 200^\circ$. В случае полимера на основе дианового олигомера эта величина не превышает 150° (кривые 5, 6).

Отметим еще одну особенность термомеханического поведения исследуемых композиций. Как видно из рис. 1, температура, при которой резко увеличивается деформация в области высоких температур, что обусловлено деструктивным течением полимера, мало чувствительна к введению каучука.

На рис. 2 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для эпоксидных полимеров на основе олигомеров УП-637 и ЭД-20, содержащих и не содержащих добавки низкомолекулярного каучука. Видно, что, как и в случае систем на основе диановых олигомеров (кривая 5), введение каучука в олигомеры на основе ДГР (кривые 2, 3), приводит к появлению пика на температурной зависимости $\tan \delta$ при 213 К. Повышение концентрации каучука способствует только увеличению интенсивности пика, практически не изменяя температуру T_{\max} , при которой $\tan \delta$ имеет максимальное значение. Поскольку пик при 213 К точно соответствует T_c полибутиданового каучука СКД-КТРА, а размягчение системы при 328 К совпадает с T_c эпоксидной матрицы, это позволяет сделать вывод о несовместимости каучуковой и эпоксидной компонент композиции. Об образовании двухфазной системы свидетельствуют и данные электронно-микроскопических исследований. На электронных микрофотографиях отчетливо видны частицы каучуковой фазы размером 1–5 мкм, достаточно равномерно распределенные в матрице эпоксидного полимера.

Обращаясь опять к рис. 2, отметим еще одно обстоятельство. В то время как для эпоксидного полимера на основе немодифицированного олигомера ЭД-20 наблюдается (кривая 4) широкая область β -релаксации в температурном диапазоне 203–303 К, которую связывают [11] с движением группы атомов $-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ по механизму «кренк-

шафта», для полимера на основе ДГР β -релаксация не обнаруживается (кривая 1).

Рассмотрим некоторые механические свойства исследуемых двухфазных систем. В таблице приведены значения разрывного напряжения σ_r и удлинения ϵ_r , а также работы разрушения A_r (мерой ее служила площадь под кривой напряжение – деформация) для композиций, содержащих разные количества каучука. Из таблицы видно, что, хотя добавка модификатора и приводит к уменьшению прочности полимеров (причем это уменьшение становится незначительным при больших концентрациях каучука), за счет резкого возрастания деформативности происходит весьма существенный (более чем в 5 раз) рост работы разрушения материала.

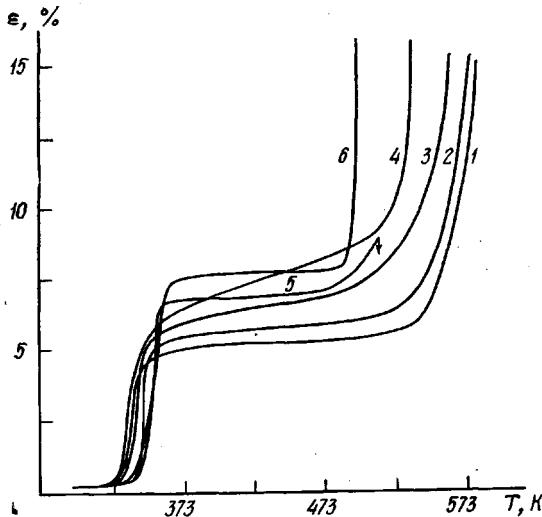


Рис. 1. Термомеханические кривые для эпоксидных полимеров на основе олигомеров УП-637 (1-4) и ЭД-20 (5, 6). Соотношение олигомер: каучук=100:0 (1, 5); 90:10 (2); 80:20 (3, 6); 70:30 вес. ч. (4)

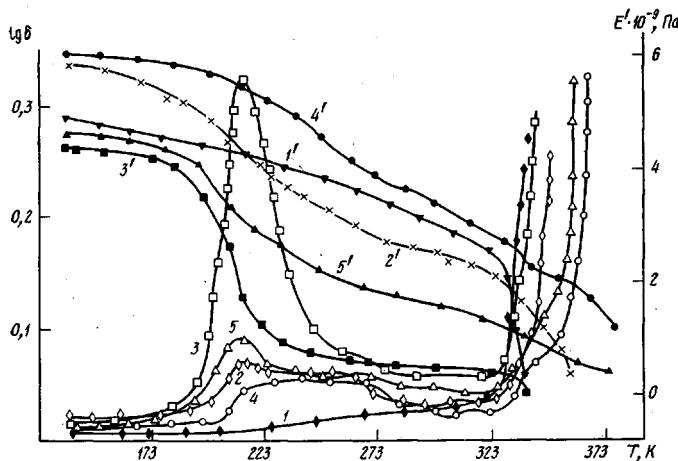


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (1-5) и динамического модуля упругости E' (1'-5') для эпоксидных композиций на основе модифицированных каучуком олигомеров УП-637 (1, 1', 2, 2', 3, 3') и ЭД-20 (4, 4', 5, 5'). Соотношение олигомер: каучук=100:10 (1, 1', 4, 4'); 90:10 (2, 2'); 76:30 (3, 3') и 80:20 вес. ч. (5, 5')

Ранее отмечалось, что введение каучуков с концевыми реакционноспособными группами в полимеры на основе ДГБ широко используется для повышения их ударной прочности. В случае исследуемых нами систем на основе ДГР, как видно из рис. 3, быстрый рост ударной вязкости имеет место (кривая 2) только при небольших концентрациях каучука (<10 вес. ч.). Обращает на себя внимание сравнительно большая величина ударной вязкости для полимера на основе немодифицированного олигомера УП-637. Из рисунка видно, что у данного полимера этот показатель почти в 3 раза выше, чем у полимера на основе немодифицированного дианового олигомера. Однако в случае последнего увеличение количества вводимого каучука приводит к более быстрому росту ударной вязкости, в результате чего при концентрации модификатора более 25 вес. ч. полимер имеет большую величину ударной вязкости. Следует отметить также, что для обоих типов эпоксиполимеров при введении в них более 5 вес. ч. каучука наблюдается практически линейный рост

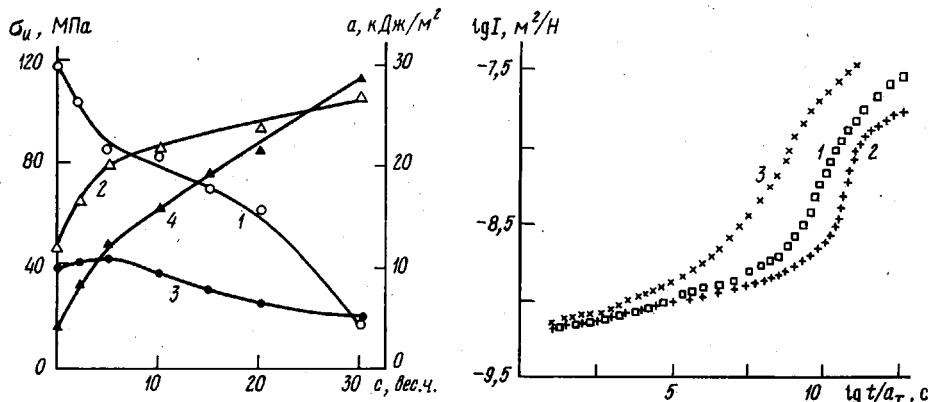


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе (1, 3) и удельной ударной вязкости (2, 4) от концентрации каучука для эпоксидных полимеров на основе модифицированных олигомеров УП-637 (1, 2) и ЭД-20 (3, 4)

Рис. 4. Обобщенные кривые податливости для пленочных образцов на основе олигомера УП-637, модифицированного каучуком, при соотношении олигомер : каучук = 100 : 0 (1), 90 : 10 (2), 70 : 30 вес. ч. (3)

ударной вязкости с увеличением содержания эластомера, что хорошо согласуется с результатами работы [12].

Что касается прочности при изгибе σ_u то, как видно из рис. 3, в случае полимера на основе УП-637 (кривая 1) происходит монотонное снижение σ_u с увеличением количества введенного каучука. Это уменьшение особенно значительно при малом (<5 вес. ч.) и большом (>20 вес. ч.) содержании каучука. В промежуточной области концентраций каучука уменьшение σ_u сравнительно мало. В случае полимеров на основе ЭД-20 (кривая 3) в области малых концентраций каучука наблюдается небольшое увеличение σ_u с ростом содержания каучука и образование максимума при концентрации модификатора ~5 вес. ч. При дальнейшем увеличении количества каучука σ_u для данного полимера начинает монотонно уменьшаться.

Важно отметить, что, несмотря на меньшую эффективность действия модифицирующих каучуков на величину ударной вязкости и прочности при изгибе в случае композиций на основе олигомера УП-637 по сравнению с диановым олигомером ЭД-20 в очень широком, наиболее важном с практической точки зрения, интервале концентраций каучука (до 25 вес. ч.), полимеры на основе ДГР имеют лучшие механические характеристики за счет более широких свойств исходного (немодифицированного) полимера.

Влияние добавок каучука на механические свойства эпоксидных полимеров

Соотношение олигомер : каучук в модифицированном олигомере, вес. ч.	σ_p , МПа	ε_p , %	A_p , кДж/м²
100 : 0	72	6,5	24
90 : 10	51	11	40
80 : 20	36	17	55
70 : 30	23	36	81
60 : 40	21	90	136

Для изучения влияния добавок каучука на статические релаксационные свойства нами было проведено исследование ползучести в условиях одноосного растяжения при постоянном напряжении 5 МПа для композиций на основе исходного ДГР и модифицированного 10 и 30 вес. ч., каучука в температурном интервале 293–358 К.

Результаты представлены на рис. 4 в виде обобщенных кривых податливости, построенных с привлечением принципа температурно-временной эквивалентности путем сдвига вдоль оси логарифма времени кривых податливости, также построенных в логарифмических координатах. В качестве температуры приведения выбрана температура $T_0=298$ К. Видно, что только в области очень небольших длительностей $\lg(t/a_t)$ обобщенные кривые податливости для всех образцов практически совпадают, а затем расходятся с ростом величины $\lg(t/a_t)$.

При этом образец, содержащий 10 вес. ч. каучука (кривая 2), имеет меньшую податливость, чем немодифицированный (кривая 1) во всем приведенном на рисунке интервале значений $\lg(t/a_t)$, которому в соответствии с принципом температурно-временной эквивалентности соответствует исследованный диапазон температур. Таким образом, за счет введения небольших добавок каучука мы можем даже несколько уменьшить величину и скорость ползучести эпоксидного полимера.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что модификация эпоксидных полимеров на основе ДГР низкомолекулярным каучуком с концевыми реакционноспособными группами приводит к формированию двухфазных систем с высокой степенью молекулярной несовместимости, обладающих комплексом хороших физико-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юречко Н. А., Липская В. А., Шологон И. М., Сорокин В. П., Богданова Л. М., Застенок Г. С., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 357.
2. Bucknall C. B., Yoshii T. Brit. Polymer J., 1978, v. 10, № 1, p. 54.
3. Бабаевский П. Г., Тростянская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 906.
4. Meeks A. C. Polymer, 1974, v. 15, № 10, p. 675.
5. Drake R. S., McCarthy W. J. Rubber World, 1968, v. 159, № 1, p. 51.
6. Laible R. C., McGarry F. J. Polymer-Plast. Technol. Engng., 1976, v. 7, № 1, p. 27.
7. Paul N. C., Richards D. H. Polymer, 1977, v. 18, № 8, p. 945.
8. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 33.
9. Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Салаэкин С. Н., Булгакова И. А., Алексеев В. Ф., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 880.
10. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Нурмухаметов Ф. Н., Алексеев В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 232.
11. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 226.
12. Соколова Ю. А., Готлиб Е. М., Шарифуллин А. Ш., Багарева В. К., Петрова Л. В., Воскресенский В. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1980, вып. 7, с. 7.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
29.V.1982

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

STUDY OF EPOXIDE POLYMERS ON THE BASIS OF RESORCINOL DIGLYCIDYL ETHER MODIFIED BY LOW-MOLECULAR RUBBER

Kochergin Yu. S., Askadskii A. A., Zaitsev Yu. S.,
Kulik T. A., Vysotskaya G. V., Veselovskii R. A.

Summary

The influence of modifying additives of low-molecular polybutadiene rubber with carboxyl end groups on strain-strength and relaxational properties of epoxide polymers on the basis of resorcinol diglycidyl ether has been studied. Introducing of low-molecular rubber into epoxide polymer was shown to result in the formation of two-phase systems with high degree of molecular uncompatibility and good physico-mechanical properties.