

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ОБЪЕМА В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

*Миронова Т. А., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.*

При введении в трехмерную эпоксидную матрицу низкомолекулярных жидкостей, оказывающих пластифицирующее и антипластифицирующее действие, экспериментальные значения удельного объема модифицированных систем обычно ниже значений, рассчитанных на основе правила аддитивности [1–3]. Аналогичный эффект наблюдали и для линейных полимеров [4–9]. Этот эффект уплотнения композиций обычно объясняют [1, 3–7, 10–13] заполнением молекулами низкомолекулярных жидкостей пустот («дырок») свободного объема в полимерной матрице. В то же время авторы работ [14–18] считают, что присутствие молекул низкомолекулярных жидкостей, снижая микровязкость системы, может кинетически стимулировать процесс доупаковки полимерной матрицы.

Следует отметить, что густосетчатые эпоксидные полимеры в стеклообразном состоянии обычно проявляют существенную неравновесность с точки зрения избыточного свободного объема [19]. Поэтому если под заполнением дырок свободного объема понимать уменьшение избыточного свободного объема, т. е. приближение системы к равновесию под влиянием низкомолекулярных жидкостей, то сделать выбор между этой и релаксационной точками зрения на основе уже имеющихся экспериментальных данных весьма затруднительно. Можно ожидать, что эффект заполнения дырок свободного объема должен носить статический характер и зависеть только от концентрации и структуры добавок, тогда как релаксационный эффект должен существенно зависеть от термической предыстории образца.

Цель настоящей работы — выяснение механизма объемных изменений, происходящих в эпоксидной матрице в присутствии низкомолекулярных жидкостей, путем варьирования их структуры, термической предыстории материала и характера образцов (исследовали блочные и пленочные образцы). Это тем более представляет интерес, что именно с эффектом уплотнения модифицированных полимеров связывают изменение ряда важнейших свойств полимеров, таких как рост модуля упругости [7, 10, 11, 18, 20], уменьшение водопоглощения, снижение коэффициента диффузии [8] и некоторых других [5, 11, 12, 20], связанных с релаксационными характеристиками модифицированных полимеров.

Исследовали эпоксидный полимер, синтезированный на основе индивидуальных компонентов: диглицидилового эфира резорцина и 2-6-диаминопиридина, очищенных по методике, описанной в работе [21].

В качестве низкомолекулярных добавок использовали типичные пластификатор — дипропиленгликоль (ДПГ) и проявляющий антипластифицирующее действие центахлордифенил (ПХД). Обе жидкости перед употреблением для удаления летучих примесей были выдержаны в вакууме (остаточное давление 1 мм рт. ст.) при 150° в течение 6 ч. Добавки вводили на стадии смешения композиций.

Отверждение модифицированных композиций проводили по режиму: 70° – 20 ч, 140° – 8 ч, 160° – 3 ч с последующим охлаждением со скоростью 5 град/мин (нативные образцы). Калориметрическими опытами было показано, что, хотя ДПГ и ПХД ингибируют процесс отверждения, выбранный режим позволяет при всех концентрациях низкомолекулярных жидкостей доводить степень конверсии эпоксидных групп до максимально возможной – 96 %. Образцы отжигали по двум режимам: выдержкой образцов в масле ВМ-1 при 160° в течение 3 ч с последующим охлаждением со скоростью 0,2 град/мин и выдержкой при 120° в течение нескольких суток на воздухе.

Измерение удельного объема блочных образцов, приготовленных в виде цилиндра диаметром 5 мм и высотой 50 мм, проводили методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при 20° с точностью ±0,0004 см³/г, а удельный объем пленочных образцов (толщиной 50–80 мк) определяли по удельному объему

смеси жидкостей с разной плотностью варьируемого состава в момент вскрытия образца. Измерения проводили с использованием пары растворителей хлорбензол ($d_4^{20} 1,1090 \text{ г/см}^3$) – четыреххлористый углерод ($d_4^{20} 1,5949 \text{ г/см}^3$) с точностью $\pm 0,0009 \text{ см}^3/\text{г}$.

Следует отметить, что системы с ДБФ и ПХД начинают расслаиваться при концентрации φ этих добавок 0,13–0,16 вес. долей. В настоящей работе приведены результаты исследований, выполненные лишь в области совместимости компонентов.

Результаты исследований удельных объемов приведены на рис. 1–3. Как видно из рис. 1, в случае ДБФ отклонение ΔV экспериментальных значений удельного объема V_0 от расчетных значений $\Delta V = V_p - V_0$ (где расчетные значения V_p находили по правилу аддитивности), отчетливо заметное для блочных нативных образцов, усиливается при их длительном

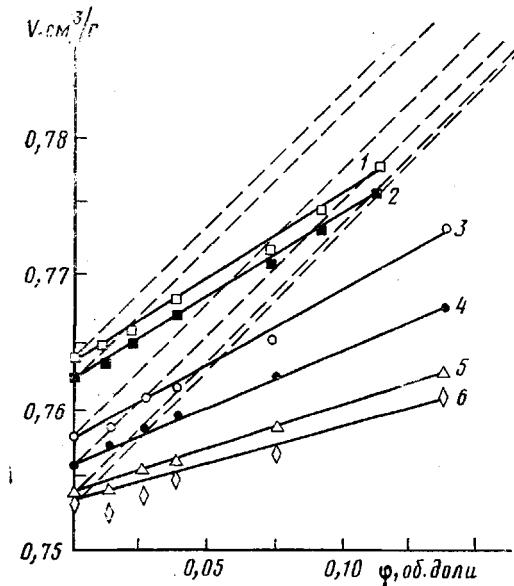


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удельного объема V от концентрации φ ДБФ блочных нативных (1) и отожженных (2) образцов, пленочных образцов нативных (3) и отожженных в течение 2 (4), 5 (5) и 7 сут (6). Штриховыми линиями показано изменение V_p

Рис. 2. Зависимость удельного объема V от концентрации φ ПХД блочных нативных (1) и отожженных образцов (2), пленочных нативных образцов (3) и образцов, отожженных в течение 2 сут (4). Штриховыми линиями показано изменение V_p

Рис. 3. Изменение ΔV_0 в зависимости от концентрации φ ДБФ (1) и ПХД (2)

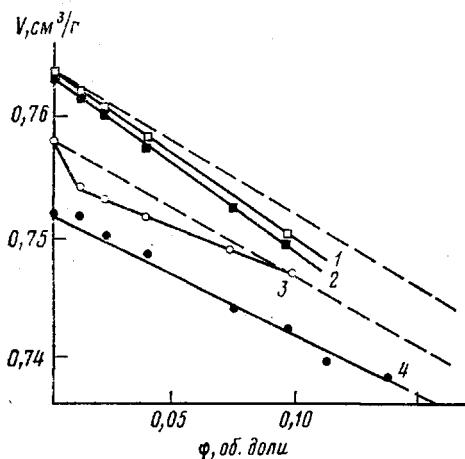


Рис. 2

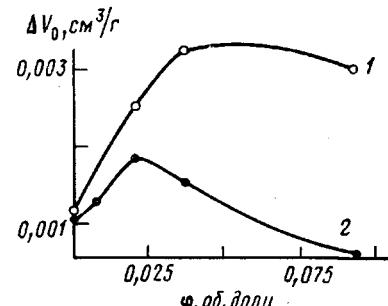


Рис. 3

отжиге при 120° и еще более возрастает при переходе к пленочным образцам, что особенно заметно проявляется при длительном отжиге пленочных образцов. Особо следует отметить совпадение V_0 с V_p в области содержания φ ДБФ до 0,06 для блочных нативных образцов.

Для полимера с ПХД (рис. 2) отклонение V_o от V_p отчетливо заметно для блочных нативных образцов, но оно значительно меньше по величине, чем для композиций с ДБФ, и незначительно растет при длительном отжиге блочных образцов, уменьшается при переходе к нативным пленочным образцам и практически исчезает при их длительном отжиге.

Анализ изложенных результатов позволяет сделать основной вывод о том, что эффект уменьшения V_o по сравнению с V_p в присутствии низкомолекулярных жидкостей не связан с заполнением дырок свободного объема, а обусловлен релаксацией избыточного свободного объема полимерной матрицы. Об этом свидетельствуют следующие факты. Собственный объем молекул, рассчитанный на основании ван-дер-ваальсовых радиусов входящих в их структуру атомов [22] по данным работы [3] составляет 155 и 140 см³/моль для ДБФ и ПХД соответственно, тогда как величина уплотняющего действия добавки при соответствующей концентрации оказалась больше для ДБФ. Кроме того, гипотеза о заполнении дырок молекулами низкомолекулярной жидкости предполагает наибольшую эффективность ее действия в области малых концентраций. Однако экспериментальные результаты находятся в явном противоречии с этим предположением, так как именно в этой области концентраций совпадают значения V_o и V_p .

Аналогичный результат имеем для отожженных пленочных образцов с добавками ПХД. В то же время отожженные пленки полимера с добавками ДБФ (рис. 1 кривая 4) проявляют значительный эффект уплотнения.

Условия, облегчающие процесс релаксации избыточного свободного объема (длительный отжиг при температуре, близкой к T_c , переход от блочных образцов к пленочным, облегчающий диффузионный механизм релаксации избыточного свободного объема [23]) способствуют усилинию эффекта уплотнения модифицированных полимеров, особенно в случае применения ДБФ.

Следует отметить, что характер изменения ΔV для ДБФ и ПХД, особенно в случае пленочных образцов, обусловлен различием в степени их влияния на процесс релаксации свободного объема. Очевидно, что молекулы ПХД должны обладать большей внутренней жесткостью и вследствие наличия пяти атомов хлора, способных к образованию водородных связей [20], вступать во взаимодействие с несколькими полимерными цепями. Иными словами, ПХД должен в меньшей степени снижать микропривязость полимерной системы, чем ДБФ. Действительно, разность ΔV между объемом нативного и отожженного полимеров в процессе отжига блочных образцов, обусловленная релаксацией избыточного свободного объема, значительно больше в случае ДБФ (рис. 3).

Таким образом, приведенный выше анализ показывает, что единственное приемлемой точкой зрения на механизм уплотняющего действия добавок низкомолекулярных жидкостей на полимеры может быть релаксационная гипотеза, которая находится в полном соответствии с экспериментальными фактами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nata N., Kumanotani Yu. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 5, p. 1257.
2. Коршунов Т. М., Бресткин Ю. В., Хозин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1647.
3. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Будник Ю. М., Полянский А. А. Композиционные полимерные материалы, 1980, № 8, с. 37.
4. Litt M. H., Tobolski A. V. J. Macromolec. Sci. Phys., 1967, v. 1, № 3, p. 433.
5. Robeson L. M. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 4, p. 227.
6. Robertson R. E., Jonson C. W. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 3, p. 733.
7. Wyzgorski M. G., Yeh S. Y. Polymer J., 1973, № 1, p. 29.
8. Васенин Р. М., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е. Пласт. массы, 1977, № 4, с. 20.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров 3-е изд. М.: Химия, 1978. 544 с.
10. Jackson W. J., Caldwell J. R. Advances Chem., 1965, v. 48, № 2, p. 185.
11. Nata N., Yamauchi R., Kumanotani Yu. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 7, p. 2173.
12. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2293.

13. Хозин В. Г., Феррахов А. Г. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 822-77.
14. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966. 336 с.
15. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 478.
16. Frenkel S. J. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 412, p. 117.
17. Чалых А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А., Михайлова С. С., Толстая С. Н., Ходан А. Н. Высокомолек соед. А, 1977, т. 19, № 17, с. 1488.
18. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
19. Смирнов Ю. Н., Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 128.
20. Bohn L. Kunststoffe, 1963, v. 53, № 11, p. 826.
21. Штейнберг В. Г., Волков В. П., Заспинок Г. С., Карцовник В. И., Мелентьевса А. Г., Найдовский Е. С., Pannoport Л. Я., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2298.
22. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. М.: Химия, 1976. с. 416.
23. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. В кн.: Тез. докл. V Республики. симп. Киев: Наукова думка, 1982.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.VI.1982

УДК 539.2:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НАПОЛНЕННОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Горичко В. В.

Рядом проведенных ранее исследований было установлено, что введение наполнителя в полимерную матрицу вызывает изменение молекулярной подвижности, заключающееся в смещении высокотемпературного процесса, связанного с дипольно-сегментальной релаксацией, в сторону более высоких температур и в смещении низкотемпературного, дипольно-группового процесса в сторону более низких температур [1]. Молекулярная интерпретация обнаруженных явлений основана на представлениях об адсорбционном ограничении подвижности полимерных цепей вблизи границы раздела с твердым телом и вследствие этого в ухудшении условий упаковки макромолекул, в результате которого увеличивается подвижность кинетических единиц полимерных цепей дипольно-группового процесса релаксации. Этот механизм в дальнейшем был детально изучен и подтвержден для многих линейных и сшитых полимеров. В работе [2] было установлено, что если в качестве наполнителя взять аэросили, содержащие на своей поверхности химически связанные алифатические спирты, в количестве 20 вес.%, то с увеличением длины привитой цепи характер упомянутых эффектов изменяется. С увеличением длины цепи смещение высокотемпературного релаксационного процесса в сторону более высоких температур уменьшается по сравнению с наблюдаемым для наполнителя, не содержащего на своей поверхности органических молекул, вследствие пластифицирующего действия привитых молекул в граничном слое полимера. Одновременно низкотемпературный процесс релаксации меньше смещается в сторону низких температур. Наблюденные эффекты объясняли реализацией более равновесного состояния полимера в граничном слое.

Рассмотренные изменения релаксационного поведения полимерной матрицы в присутствии модифицированной поверхности наполнителя могут иметь важное значение в случаях, когда наполнитель вводят в полимерную матрицу с целью увеличения адгезии этой матрицы к твердой поверхности. Было показано [3], что путем введения дисперсного наполнителя в полимерную композицию — адгезив оказывается возможным существенное увеличение прочности адгезионного соединения матрицы с подложкой при определенном содержании наполнителя. При этом было обнаружено, что эффект повышения адгезионной прочности проявляется более заметно для