

УДК 541.64:539.2:547.491

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ,  
ОТВЕРЖДЕННЫХ ДИЦИАНДИАМИДОМ**

*Маркевич М. А., Иржак В. И., Прут Э. В.*

Исследованы деформативно-прочностные свойства сетчатых полимеров на основе эпоксидиановых олигомеров, отверженных дициандиамидом в присутствии уротропина в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Показано, что модуль сдвига и плотность сшивок растут при увеличении функциональности исходных эпоксидных олигомеров. Разрушающее напряжение и предельное удлинение возрастают при увеличении плотности сшивок. На основании теории ветвящихся процессов предложено статистическое описание структуры сетчатого полимера.

В настоящей работе исследованы деформативно-прочностные свойства сетчатых полимеров на основе эпоксидиановых олигомеров с  $M=1200-1500$ , отверженных дициандиамидом в присутствии ускорителя — уротропина. Эти композиции используют для антикоррозионной и электроизоляционной защиты металлов [1]. Несмотря на все возрастающее применение этих систем, в литературе практически отсутствуют данные об их механических свойствах и о влиянии на эти свойства структуры исходных эпоксидных олигомеров.

Использовали эпоксидные олигомеры, существенно различающиеся по величине эпоксидного числа; их характеристики приведены в таблице. ММ олигомеров определены методом ГПХ [2]; ширина ММР всех олигомеров приблизительно одинакова и находится в пределах 1,75–1,85. Эпоксидное число и концентрацию эпоксидных групп определяли титрованием.

Композиции, состоящие из 97,4 вес.-% эпоксидного олигомера, 1,5 вес.% дициандиамида и 1,1 вес.% уротропина, готовили тщательным смешением предварительно измельченных компонентов (размер частиц не более 200 мкм). Отверждение композиций проводили при  $200^\circ$  в течение 15 мин. Полученные образцы представляли собой пленки толщиной 0,1–2,0 мм. Температуру стеклования  $T_g$  отверженных композиций определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-990 («Du Pont») по скачку теплоемкости.

Деформативно-прочностные характеристики отверженных эпоксидных олигомеров были получены на приборе «Instron-1122» в двух режимах деформирования: при растяжении с постоянной скоростью перемещения зажима (2,5–10%/мин) при  $20^\circ$  и  $T_g+40^\circ$  и в режиме релаксации напряжений при температуре  $T_g+40^\circ$  по методике [3].

Как было показано ранее [2], формирование сетки в исследуемых системах происходит по параллельно протекающим реакциям эпоксид —

Характеристики эпоксидных олигомеров и сетчатых полимеров на их основе

Образец, №	$\bar{M}_n$	[ $\Theta$ ], моль/л	$T_g$	$n_C \cdot 10^{-10}$ , см $^{-3}$	$[N]_2$ , моль/л	$\alpha_A$	$\alpha_S$	$P_0$	$P_1$	$n_C \cdot 10^{-10}$ , см $^{-3}$ (расчет по уравнению (10))
1	1535	1,02	101	8,5	0,422	1	0,674	0,141	0,389	4,66
2	1441	0,97	100	6,5	0,358	1	0,709	0,192	0,422	3,38
3	1540	0,924	97	5,5	0,347	1	0,744	0,140	0,384	4,68
4	1389	0,85	93	4,2	0,265	1	0,809	0,221	0,434	2,65
5	1231	0,873	90	3,3	0,248	1	0,788	0,370	0,436	1,13
6	1242	0,756	89	2,4	0,183	1	0,910	0,394	0,430	0,97
7	1256	0,656	87	1,9	0,143	0,953	1	0,491	0,394	0,50
8	1373	0,546	87	0,45	0,108	0,794	1	—	—	—

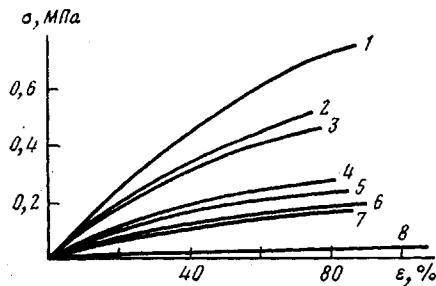


Рис. 1

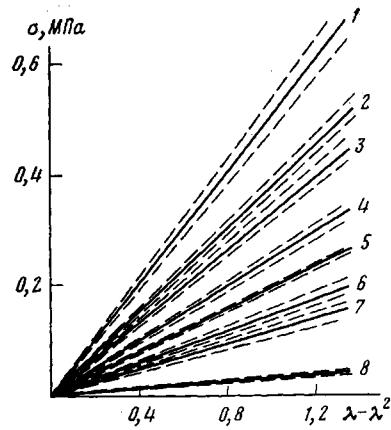


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы растяжения сетчатых полимеров на основе эпоксидных олигомеров (образцы 1–8); 140°

Рис. 2. Зависимости  $\sigma - (\lambda - \lambda^{-2})$  сетчатых полимеров (образцы 1–8); 140°

амин и эпоксид — гидроксил, причем первая реакция преобладает в начале процесса. Исходная концентрация эпоксидных групп в композициях изменяется в пределах 1,02–0,56 моль/л; при этом концентрации дициандиамида и уротропина постоянны и равны 0,172 и 0,078 моль/л соответственно. Таким образом, сетки, полученные на основе используемых олигомеров, должны существенно различаться по своей структуре и свойствам.

Деформативно-прочностные свойства сетчатых полимеров выше температуры стеклования определяются в основном топологической структурой сеток, т. е. их степенью связанности [4]. На рис. 1 приведены диаграммы растяжения сетчатых полимеров, при 140°. Эта температура испытаний была выбрана потому, что температура стеклования сеток лежит в интервале 87–100° (таблица). Предельные удлинения образцов при разрыве  $\varepsilon_{\infty}$  лежат в интервале 80–90% для всех сеток, за исключением образца 8, для которого  $\varepsilon_{\infty}$  составляет ~200%. Диаграммы растяжения для всех композиций хорошо спрятываются в координатах  $\sigma - (\lambda - \lambda^{-2})$ , где  $\sigma$  — напряжение;  $\lambda = \varepsilon + 1$ ;  $\varepsilon$  — относительное удлинение (рис. 2). Тангенс угла наклона прямых на рис. 2 равен равновесному модулю сдвига  $G_{\infty}$ . Его величина хорошо совпадает с модулем упругости  $E_{\infty}$ , определенным из начального наклона диаграмм  $\sigma - \varepsilon$ ; при этом  $G_{\infty} \approx 1/3 E_{\infty}$  с точностью ±10%. Кроме того, значения модуля  $E_{\infty}$ , полученные из диаграмм растяжения  $\sigma - \varepsilon$ , совпадают со значениями  $E_{\infty}$ , определенными из равновесного участка диаграмм  $\sigma - t$  при уровнях деформации 51 и 62%.

Представленные на рис. 3 данные демонстрируют резкую зависимость  $G_{\infty}$  от начальной концентрации эпоксидных групп в композиции. На этом же рисунке приведена зависимость  $M_c$  — величины средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенного между узлами сетки. Расчет  $M_c$  был проведен на основании теории высокомодульности по формуле

$$G_{\infty} = n_c k T = \frac{\rho}{M_c} R T, \quad (1)$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, К;  $n_c$  — плотность сшивок;  $\rho$  — плотность образцов, равная 1,2 г/см<sup>3</sup>.

Как видно из рис. 3, для редко сшитых сеток величина  $M_c$  достигает значения ~160 000, тогда как среднечисленная ММ исходного олигомера составляет 1300–1400.

Интересно отметить, что разрывная прочность  $\sigma_p$  в высокомодульном состоянии линейно растет с увеличением плотности сшивок (рис. 4, крияя 1). Величину  $n_c$  рассчитывали по формуле (1), и для различных образцов полимеров ее значения представлены в таблице. По-видимому,

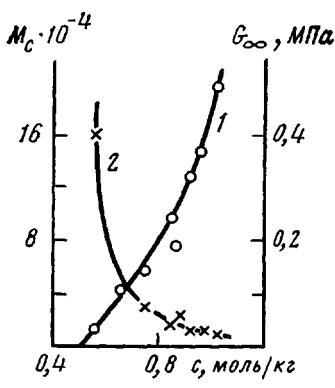


Рис. 3

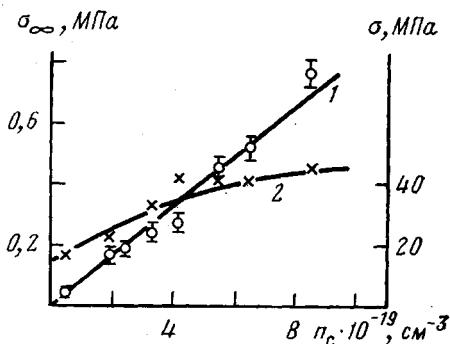


Рис. 4

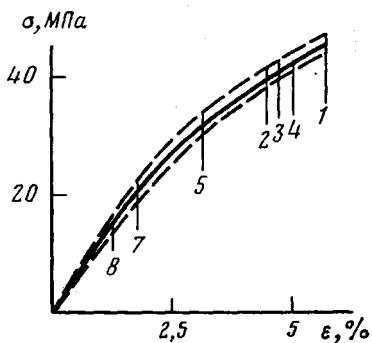


Рис. 5

нагружение межузловых цепей при растяжении происходит неравномерно из-за топологической неоднородности сеток, вследствие чего в образцах возникают перенапряженные связи. Эти связи можно рассматривать как очаги микроразрушений, которые затем развиваются, приводя к макроскопическому разрушению [5]. Увеличение плотности спицок приводит к уменьшению неоднородности сетки и тем самым к увеличению ее прочности. Такая закономерность обычно наблюдается в эластомерах [6].

Диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии ( $20^\circ$ ) представлены на рис. 5. Вид диаграмм одинаков, разрушение образцов происходит хрупко; предельное удлинение не превышает 5–6% и возрастает при увеличении плотности спицок. Модуль упругости постоянен для всех образцов и равен 1300–1400 МПа. Тот факт, что его величина не зависит от ММ межузловых цепей говорит в пользу определяющей роли межмолекулярных взаимодействий в формировании свойств стеклообразных полимеров. Разрушающее напряжение несколько уменьшается при уменьшении  $n_c$  (рис. 4, кривая 2).

Рассмотрим более подробно молекулярную структуру образующихся сетчатых полимеров, используя для этого аппарат теории ветвящихся процессов [6].

Статистический расчет концентрации активных цепей сетки основывается на модели ветвящегося дерева. Такой подход, хотя и не учитывает реальной структуры сетчатого полимера, тем не менее продемонстрировал свою пригодность. Другие способы расчета, выполненные методом машинного моделирования и учитывающие сложную циклическую структуру сетки [7–9], приводят к близким результатам.

Статистический подход вполне применим для описания структуры сетчатых полимеров, полученных при взаимодействии эпоксидных олигомеров с дициандиамидом при различном соотношении функциональных групп исходных соединений. Необходимое и достаточное условие использования статистических методов — независимость реакционной способ-

ности функциональных групп от глубины превращения (или от продолжительности реакции) [10]. Это условие выполняется в данном случае, и об этом свидетельствуют кинетические результаты, полученные нами ранее [2].

Отверждение эпоксидных олигомеров под действием дициандиамида в присутствии уротропина происходит по реакциям эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил, причем реакции протекают параллельно. Взаимодействие эпоксид — гидроксил приводит либо к образованию эфирной связи, т. е. к дополнительному сшиванию олигомеров [11, 12], либо к изомеризации эпоксидных групп в винилиденовые [13]. На моделях было показано, что вклад реакции изомеризации при взаимодействии эпоксид — гидроксил в присутствии третичных аминов составляет  $\sim 20\%$  при  $70-80^\circ$  [14]. Косвенное подтверждение наличия побочных реакций изомеризации эпоксидных групп в сшитых системах диглицидиловый эфир резорцина — *m*-фенилендиамин (или *n*-диметилтолуидин) — результаты исследования релаксационных свойств сеток, полученных по поликонденсационному или полимеризационному механизмам [15, 16]. Однако для исследуемых систем трудно оценить вклад реакций изомеризации и сшивания при взаимодействии эпоксид — гидроксил, так как этот вклад, по-видимому, зависит от температуры, а также от типа используемого катализатора (или ускорителя).

Рассмотрим следующий случай: сетчатый полимер формируется только за счет реакции эпоксид — амин до полного исчерпания последних; расход избыточного количества эпоксидных групп не дает новых сшивок в системе ( $100\%$ -ная изомеризация эпоксидных групп).

Функциональность использованных олигомеров по эпоксидным группам отлична от двух. По условиям синтеза распределение функциональных групп в олигомерах равновероятно, поэтому концентрация олигомеров, содержащих две  $[N]_2$ , одну  $[N]_1$  и не содержащих эпоксидных групп  $[N]_0$ , определяются соотношением

$$\begin{aligned} [N]_2 &= \left( \frac{[\mathcal{E}]}{2[N]} \right)^2 [N], \quad [N]_1 = 2 \left( \frac{[\mathcal{E}]}{2[N]} \right) \left( 1 - \frac{[\mathcal{E}]}{2[N]} \right) [N], \\ [N]_0 &= \left( 1 - \frac{[\mathcal{E}]}{2[N]} \right)^2 [N], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $[\mathcal{E}]$  — исходная концентрация эпоксидных групп в системе,  $[N]$  — исходная концентрация всех олигомерных цепей; общее число концевых гидроксильных и эпоксидных групп равно  $2[N]$ .

В реакциях сеткообразования принимают участие только молекулы типа  $[N]_2$ , молекулы  $[N]_1$  и  $[N]_0$  не участвуют в образовании активных цепей в сетке. Рассчитанные по формуле (2) значения концентраций  $[N]_2$  приведены в таблице.

Введем величины мольных долей би- и монофункциональных олигомеров, которыми оперирует теория ветвящихся процессов

$$n_2 = \frac{2[N]_2}{2[N]_2 + [N]_1} = \frac{[\mathcal{E}]}{2[N]}, \quad n_1 = \frac{[N]_1}{2[N]_2 + [N]_1} = \left( 1 - \frac{[\mathcal{E}]}{2[N]} \right) \quad (3)$$

Вероятность того, что на глубине превращения по аминогруппам  $\alpha_A$  дициандиамид связан с  $i$  цепями монофункционального и  $k$  цепями бифункционального олигомера, имеет вид

$$P_{ik} = \frac{4!}{[4 - (i+k)]! i! k!] (\alpha_A n_1)^i (\alpha_A n_2)^k (1 - \alpha_A)^{4-i-k}$$

Тогда производящая функция вероятностей в нулевом поколении дается выражением

$$F_{0A} = \sum_{i,k=0}^4 P_{ik} x_1^i x_2^k = [1 - \alpha_A + \alpha_A (n_1 x_1 + n_2 x_2)]^4 \quad (4a)$$

Аналогичные выражения для производящих функций вероятностей присоединения в нулевом поколении моно- и бифункциональных олигомеров к дициандиамиду на глубине превращения по эпоксидным группам  $\alpha_3$  имеют вид

$$F_{01} = 1 - \alpha_3 - \alpha_3 y \quad (46)$$

$$F_{02} = (1 - \alpha_3 - \alpha_3 y)^2, \quad (47)$$

где численные индексы 0, 1 обозначают функциональность олигомера;  $x_1, x_2, y$  — произвольные переменные, относящиеся к функциональным группам на моно-, диэпоксиде и дициандиамиде соответственно.

Производящие функции для первого поколения ветвящегося процесса имеют вид

$$F_{1A} = [1 - \alpha_A + \alpha_A (n_1 x_1 + n_2 x_2)]^3 \quad (5)$$

$$F_{11} = 1 \quad (5)$$

$$F_{12} = 1 - \alpha_3 - \alpha_3 y$$

Все показатели степени в уравнениях (5) меньше на единицу, чем в уравнениях (4), так как одна функциональная группа уже израсходована на связь с предыдущим поколением. Вид производящих функций для всех последующих поколений аналогичен (5).

В соответствии с теорией ветвящихся процессов, структура макромолекул за точкой гелеобразования определяется параметрами  $V_A, V_1$  и  $V_2$ . Эти параметры представляют собой вероятность того, что любое выбранное звено (соответственно амин, моно- или диэпоксид) вырождено в одном из поколений, т. е. принадлежит макромолекуле конечных размеров. Параметры определяются из системы уравнений

$$V_A = [1 - \alpha_A + \alpha_A (n_1 V_1 + n_2 V_2)]^3 \quad (6)$$

$$V_1 = 1 \quad (6)$$

$$V_2 = 1 - \alpha_3 + \alpha_3 V_A$$

Запишем решение этой системы в виде

$$(1 - V_A) n_2 \alpha_A \alpha_3 = n_2 \alpha_A (1 - V_2) = \frac{1}{2} \left\{ 3 - \sqrt{\frac{4}{n_2 \alpha_A \alpha_3} - 3} \right\} \quad (7)$$

Решение задачи о числе активных цепей сетки сводится к нахождению вероятности того, что из общего числа цепей в сетке любая выбранная наугад цепь будет активна. Для этого оба конца бифункциональной цепи (т. е. исходного диэпоксида) должны прореагировать: вероятность события пропорциональна доле диэпоксидов, а также единице или  $\alpha_3^2$ , если амин в избытке или недостатке соответственно (рассматривается полное превращение по одному из типов функциональных групп).

В конце реакции поликонденсации величины  $\alpha_A$  и  $\alpha_3$  определяются соотношениями

$$\alpha_A = \begin{cases} [\mathcal{E}]_0 / [A]_0, & \text{если } [A]_0 > [\mathcal{E}]_0 \\ 1, & \text{если } [A]_0 < [\mathcal{E}]_0 \end{cases}, \quad \alpha_3 = \begin{cases} 1, & \text{если } [A]_0 > [\mathcal{E}]_0 \\ [A]_0 / [\mathcal{E}]_0, & \text{если } [A]_0 < [\mathcal{E}]_0, \end{cases}$$

где  $[A]_0$  — исходная концентрация NH-групп.

Рассмотрим состояние узла, присоединенного к диэпоксиду. Узел может быть неактивным, т. е. все остальные три его функциональных группы или не прореагировали, или вырождены и ведут тем самым к фрагментам конечной длины. Вероятность этого равна

$$P_0 = V_A = [1 - n_2 \alpha_A (1 - V_2)]^3 \quad (8)$$

и она характеризует золь-фракцию, а также свободные концы в сетке.

Вероятность того, что узел дает только одну бесконечную цепь дается выражением

$$P_1 = 3 n_2 \alpha_A (1 - V_2) [1 - n_2 \alpha_A (1 - V_2)]^2 \quad (9)$$

Активными цепями в сетке являются те цепи, которые начинаются и заканчиваются активными узлами. Вероятность того, что выбранный узел является активным, равна  $1 - P_0 - P_1$ . Концентрация активных цепей в сетке пропорциональна концентрации диэпоксидов, квадрату глубины превращения по диэпоксидам (так как оба конца диэпоксида прореагировали) и сумме вероятностей того, что оба ее конца активны (первый член в фигурных скобках в уравнении (10)) и того, что один узел активен, а другой продолжает цепь до следующего активного узла (второй член в фигурных скобках в уравнении (10)); множитель  $\frac{1}{2}$  появляется за счет того, что удлиняющее звено учитывается дважды в каждой активной цепи)

$$n_c = N_2 \alpha_3^2 \{ (1 - P_0 - P_1)^2 + \frac{1}{2} \cdot 2P_1(1 - P_0 - P_1) \} N_A = \\ = N_2 \alpha_3^2 (1 - P_0 - P_1)(1 - P_0) N_A, \quad (10)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

В таблице приведены рассчитанные по формулам (8) и (9) значения вероятностей  $P_1$  и  $P_0$  для случая полной конверсии по функциональным группам, находящимся в недостатке, а также экспериментальные и рассчитанные по формуле (10) значения плотности сшивок  $n_c$  для сшитых систем на основе изученных олигомеров. В этих расчетах полагали, что избыток эпоксидных групп (образцы 1–6) остается непрореагировавшим или изомеризуется со 100%-ной вероятностью.

Как видно из приведенных в таблице данных, полученные результаты правильно отражают характер зависимости рассчитанных значений  $n_c$  от концентрации эпоксидных групп и всего лишь в ~2 раза меньше экспериментальных значений  $n_c$ .

Более точного совпадения расчета и эксперимента трудно ожидать, так как расчет не учитывает тонкостей кинетики и механизма процесса поликонденсации и полимеризации (параллельность протекания этих двух реакций вместо выбранной последовательной схемы сеткообразования, изомеризация четырехфункционального дициандиамида в шестифункциональный меламин). Кроме того, точность определения ММ и эпоксидного числа олигомеров предопределяет точность параметров, заложенных в расчет, и тем самым точность рассчитанных значений плотности сшивок.

Статистический расчет структуры сетчатого полимера сделан в предположении об отсутствии реакций циклизации; строгий учет циклизации должен привести к уменьшению величины  $n_c$ . Однако широкий диапазон получающихся значений ММ цепей сетки в разных системах указывает на вклад зацеплений цепей, т. е. физических узлов сетки, чего, конечно, не учитывает расчет. Наличие физических узлов при одной и той же плотности химических сшивок приводит к увеличению модуля сдвига и тем самым к завышенным значениям  $n_c$ .

Все эти факторы в настоящее время учесть невозможно из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных. Однако следует полагать, что принципиального изменения расчетных величин концентраций активных цепей сетки не произойдет.

Тем не менее мы полагаем, что учет реакции эпоксид — гидроксил, приводящей к дополнительному сшиванию системы, должен улучшить полученные результаты. В дальнейшем нами будет проведен соответствующий статистический расчет структуры сетки.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
- Маркевич М. А., Новиков Д. Д., Тарасов А. И., Перикова М. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1229.
- Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.
- Тополкараев В. А., Павлова А. К., Старцев В. Н., Берлин А. А., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Огарев В. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, с. 299.

5. Тополкараев В. А., Кнунянц М. И., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Механика композитных материалов, 1981, № 2, с. 195.
6. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
7. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 5, с. 1124.
8. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Добродумов А. В., Ельяшевич А. М., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 880.
9. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
10. Иржак В. И., Тай М. Л. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 856.
11. Кнунянц М. И., Прут Э. В., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н. Механика композитных материалов, 1984, № 1, с. 156.
12. Мутин И. И., Кущ П. П., Комаров Б. А., Арутюнян Х. А., Смирнов Ю. Н., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1828.
13. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 708.
14. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 312.
15. Тарасов В. П., Смирнов Ю. Н., Ерофеев Л. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2379.
16. Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Закиров И. Н., Дериновский В. С., Штейнберг В. Г., Ланцов В. М., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 671.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.X.1983

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF NETWORK POLYMERS  
ON THE BASIS OF EPOXIDE OLIGOMERS CURED  
BY DICYANEDIAMIDE**

**Markevich M. A., Irzhak V. I., Prut E. V.**

**S u m m a r y**

The strain-strength properties of network polymers on the basis of epoxidane oligomers cured by dicyanediamide in the presence of urotropine in glassy and rubber-like states have been studied. The shear modulus and density of crosslinks are shown to be increased with increasing of functionality of initial epoxide oligomers. Rupture stress and limit elongation are enhanced with increasing of the crosslinks density. On the basis of the theory of branching processes the statistical description of the structure of network polymer is proposed.