

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

*Добровольская И. П., Кузьмин В. Н., Черейский З. Ю.,
Леликов О. С., Перепелкин К. Е., Колонистов В. П.,
Москалев В. В.*

Методами рентгеновской дифракции и ЯМР исследовано изменение надмолекулярной структуры волокон на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и поли-*n*-амидобензимидазола (ПАБИ), обработанных компонентами эпоксидного связующего ЭД-20, ТЭАТ, ДЭГ-1. Установлено, что олигомерные компоненты связующего, взаимодействуя с ПАБИ-волокном, вызывают его структурные изменения, уменьшают молекулярную подвижность; структура ПФТА-волокон при аналогичной обработке практически не изменяется. Различный характер взаимодействия ПАБИ- и ПФТА-волокон с эпоксидными соединениями и третичными аминами связан с различной надмолекулярной структурой этих волокон, а также с меньшей химической активностью амидных групп ПФТА по сравнению с ПАБИ. Приведены физико-механические характеристики волокон, обработанных компонентами эпоксидного связующего.

Особенности взаимодействия органических полимерных волокон с эпоксидным связующим рассмотрены в работе [1], где изменение характера релаксации внутренних напряжений ряда синтетических волокон в среде эпоксидного связующего обусловлено проникновением полимерной матрицы в объем волокна. Сложный характер взаимодействия полимерных связующих с органическими армирующими волокнами и образование в волокне переходного слоя с измененной структурой, обладающей большей молекулярной подвижностью, показан в работах [2–4]. Вместе с тем в литературе отсутствуют данные по изменению структуры, полученные прямыми структурными методами.

В связи с изложенным задачей настоящей работы было изучение структурных изменений органических армирующих волокон под действием полимерных связующих и их компонентов.

Для исследований были выбраны волокна на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и поли-*n*-амидобензимидазола (ПАБИ), структура и свойства которых описаны в работах [2, 5–7], и наиболее часто применяемое связующее эпоксидного ряда на основе смолы ЭД-20 (90%), ДЭГ-1 (10%) и отвердителя – триэтиполаминотитаната (ТЭАТ). Волокна высушивали до постоянного веса и затем пропитывали ЭД-20, ТЭАТ, ДЭГ-1 и смесью этих компонентов. После пропитки образцы обрабатывали при 423° в течение 4 ч.

Структурные исследования проводили с помощью дифракции рентгеновых лучей под большими углами и ЯМР-спектроскопии. Интенсивности рентгеновских рефлексов измеряли дифференциальным методом [8] на установке ДРОН-1,5, исключающим поглощение рентгеновского излучения компонентами связующего. ЯМР-спектры исходных и обработанных волокон снимали на модернизированном спектрометре ЯМР с автодинным датчиком РЯ-2301 при 423°. Пучки волокон весом 0,5 г ориентировали параллельно направлению магнитного поля. Условия съемки ЯМР-спектров аналогичны описанным в работе [3]. Механические свойства волокон исследовали на испытательной машине «Инстрон-1195» (расстояние между зажимами составляло 200 мм, время растяжения до разрыва составляло 10 с).

На рис. 1 и 2 приведены большеугловые рентгенодифрактограммы исходных и обработанных компонентами связующего ПАБИ- и ПФТА-волов-

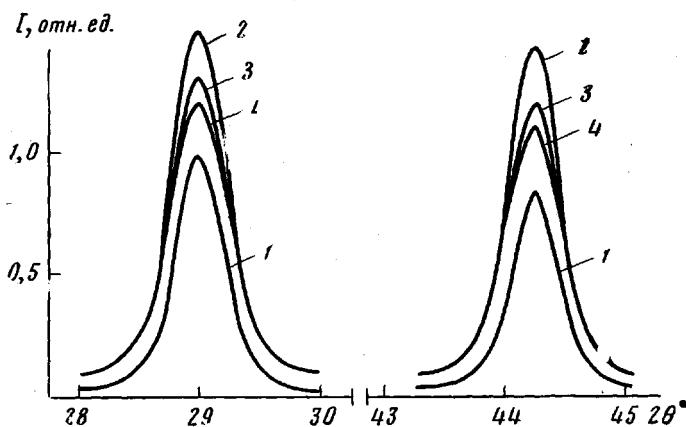


Рис. 1

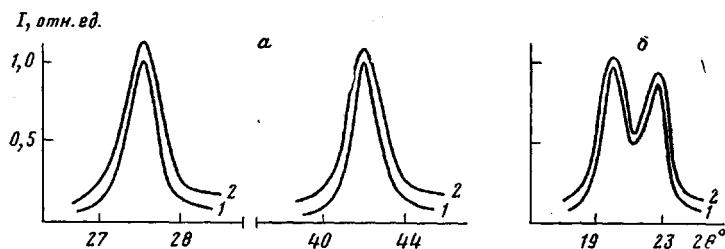


Рис. 2

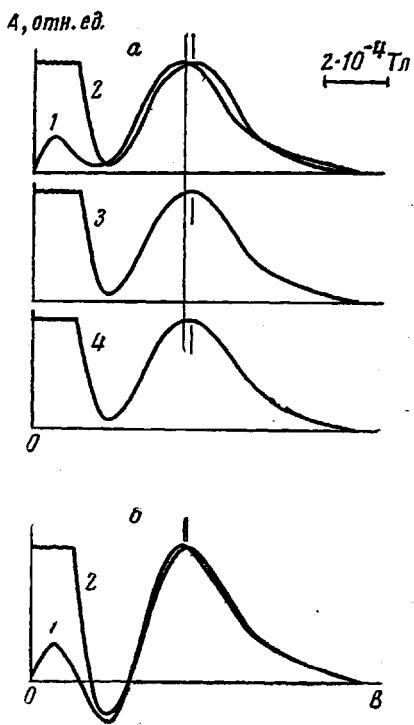


Рис. 3

Рис. 1. Большеугловые рентгенодифрактограммы исходных ПАБИ-воловокон (1) и обработанных ТЭАТ (2), ЭД-20 (3) и ДЭГ-1 (4). Запись по меридиану

Рис. 2. Большеугловые рентгенодифрактограммы исходных ПФТА-воловокон (1) и обработанных ЭД-20, ТЭАТ, ДЭГ-1 (2). Запись по меридиану (а) и экватору (б)

Рис. 3. Спектры ЯМР (в форме производной) ПАБИ- (а) и ПФТА-воловокон (б): 1 – исходное волокно; 2–4 – волокно, обработанное ЭД-20 (2), ДЭГ-1 (3) и ТЭАТ (4)

кон. Из этих данных видно, что обработка ПАБИ-волокон ЭД-20, ТЭАТ и ДЭГ-1 вызывает существенное увеличение интенсивностей меридиональных рефлексов. Угловое положение и полуширина рефлексов остаются неизменными. Рентгенодифрактограммы этих образцов, записанные в экваториальном направлении, идентичны дифрактограммам исходного волокна. Увеличение диффузной составляющей рентгенодифрактограмм обработанных волокон обусловлено рассеянием на компонентах связующего, обладающих аморфной структурой. Рентгенограммы ПФТА-волокон существенно меньше изменяются после обработки олигомерными компонентами связующего, чем рентгенограммы ПАБИ-волокон.

Изменение дифракционной картины ПАБИ-волокон, обработанных ЭД-20, ТЭАТ и ДЭГ-1, свидетельствует об изменении их структуры. В работе [7] показано, что ПАБИ-волокна характеризуются жидкокристаллической структурой. Действительно, наличие достаточно узких дифракционных максимумов на меридиане рентгенограммы ПАБИ-волокон, одного размытого максимума на экваторе, отсутствие «косых» рефлексов свидетельствуют об высокоориентированной системе макромолекул с хорошей внутримолекулярной упорядоченностью и сравнительно низкой межмолекулярной. Увеличение интенсивности большеугловых рентгеновских рефлексов при неизменных полуширине и угловом положении может быть обусловлено или уменьшением дефектности макромолекул, или увеличением их ориентации. Измерение ориентации областей макромолекул с высокой упорядоченностью по полуширине азимутального распределения интенсивности меридионального рефлекса показало, что при обработке ПАБИ-волокон компонентами связующего средний угол разориентации несколько увеличивается (табл. 1).

Таким образом, рост интенсивности рентгеновских рефлексов ПАБИ-волокон после обработки ЭД-20, ТЭАТ и ДЭГ-1 свидетельствует об увеличении упорядоченности макромолекул, видимо, преимущественно в менее ориентированных молекулярных цепях, что и обуславливает некоторое уменьшение ориентации наиболее упорядоченных участков макромолекул.

Практическая неизменность рентгенограмм ПФТА-волокон, обработанных ЭД-20, ТЭАТ и ДЭГ-1, по сравнению с рентгенограммами исходных волокон связана с неизменностью их кристаллической структуры.

Различия в структурных изменениях, вызванных взаимодействием ПАБИ- и ПФТА-волокон с компонентами связующего, подтверждаются и исследованиями методом ЯМР. На рис. 3 приведены ЯМР-спектры исходных и обработанных компонентами связующего ПАБИ- и ПФТА-волокон при 423° . Видно, что обработка ПАБИ-волокон вызывает заметное уширение спектра, а аналогичная обработка ПФТА-волокон изменяет ЯМР-спектр существенно меньше. Величины уширения спектров для обоих типов волокон приведены в табл. 2. Смещение максимумов широкой компоненты обработанных ПАБИ-волокон в 3–4 раза больше, чем ПФТА-волокон.

В работах [9, 10] уширение ЯМР-спектра для ряда ориентированных полимеров связывают с уменьшением подвижности макромолекул под действием растягивающих напряжений или химической обработки. Исходя из этого, можно предположить, что образовавшаяся после обработки

Таблица 1

Значения угла разориентации наиболее упорядоченных участков макромолекул ПАБИ-волокон и кристаллитов ПФТА-волокон исходных и обработанных компонентами связующего

| Вид обработки | α , град | | Вид обработки | α , град | |
|------------------|-----------------|------|---------------|-----------------|------|
| | ПАБИ | ПФТА | | ПАБИ | ПФТА |
| Исходное волокно | 2,7 | 5,6 | ТЭАТ | 3,0 | 5,6 |
| ЭД-20 | 3,4 | 5,7 | ДЭГ-1 | 3,6 | 5,6 |

Таблица 2

**Величины сдвигов линий ЯМР ПАБИ- и ПФТА-волокон,
обработанных компонентами связующего**

| Волокно | Сдвиг линии ЯМР ($\Delta\delta \cdot 10^{-4}$ Тл) при обработке | | |
|---------|------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| | ЭД-20 | ТЭАТ | ДЭГ-1 |
| ПАБИ | 1,1±0,2 | 0,7±0,2 | 0,8±0,2 |
| ПФТА | 0,3±0,2 | 0,2±0,2 | 0,2±0,2 |

Таблица 3

**Изменение относительной прочности σ/σ_0 и деформации $\varepsilon/\varepsilon_0$
ПАБИ- и ПФТА-волокон, обработанных компонентами связующего**

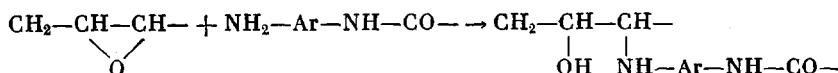
| Вид обработки | ПАБИ | | ПФТА | |
|------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | σ/σ_0 , % | $\varepsilon/\varepsilon_0$, % | σ/σ_0 , % | $\varepsilon/\varepsilon_0$, % |
| ЭД-20 | 74 | 72 | 89 | 87 |
| ТЭАТ | 86 | 74 | 97 | 85 |
| ДЭГ-1 | 75 | 85 | 87 | 81 |

ПАБИ-волокон ЭД-20, ТЭАТ и ДЭГ-1 структура, характеризуемая меньшей дефектностью, обладает меньшей молекулярной подвижностью, чем структура исходного волокна. Незначительные изменения ЯМР-спектров обработанных ПФТА-волокон по сравнению со спектрами исходных волокон свидетельствуют о слабых структурных изменениях, происходящих при взаимодействии их с компонентами эпоксидного связующего.

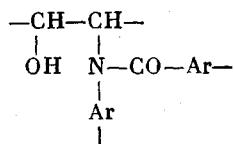
Обнаруженные структурные изменения ПАБИ- и ПФТА-волокон под действием компонентов связующего вызывают изменения физико-механических свойств этих волокон. В табл. 3 приведены величины сохранения прочности и относительной деформации волокон, вычисленные как отношение прочности (деформации) обработанных волокон к прочности (деформации) исходных. Видно, что значения прочности для обоих типов волокон уменьшаются после обработки компонентами связующего, причем уменьшение прочности ПАБИ-волокон происходит с улучшением упорядоченности макромолекул. Следовательно, можно предположить, что образованная надмолекулярная структура характеризуется большей гетерогенностью (наличием областей с высоким порядком и менее упорядоченных областей), чем структура исходного ПАБИ-волокна. Уменьшение разрывной деформации обусловлено повышением жесткости макромолекул, уменьшением их подвижности.

Меньшее, чем для ПАБИ-волокон, изменение прочности и разрывной деформации ПФТА-волокон связано со слабым изменением их надмолекулярной структуры.

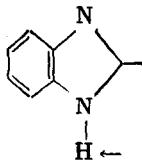
Структурные изменения ПАБИ-волокон являются следствием химической активности полимера по отношению к компонентам связующего. Молекулы эпоксидной смолы способны образовывать с указанными полимерами химические связи. При этом реакции могут идти по концевым аминным группам полимера по схеме



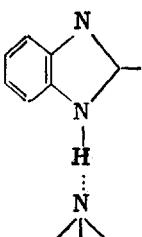
и по амидным группам внутри цепи с образованием спивки



Наличие эпоксидных циклов в ДЭГ-1 позволяет предположить аналогичный характер взаимодействия этого компонента связующего с волокном. ТЭАТ относится к классу третичных аминов, обладающих сильно-основными свойствами. Бензимидазолы, входящие в состав молекулы полимера, являются амфотерными соединениями, способными образовывать металлические соли и склонными к самоассоциации вследствие образования прочных Н-связей [11]. Таким образом, сильное органическое основание, каковым является ТЭАТ, способно сольватировать NH-группы имидазольного цикла по схеме



Это взаимодействие может привести к изменению структуры полимера, а в экстремальных случаях — даже к его растворению. Третичные амины могут образовывать довольно прочные водородные связи по схеме



Эти новые связи по силе сопоставимы или даже превосходят имевшиеся межмолекулярные Н-связи в исходном полимере.

Вторым важным фактором, способствующим протеканию этих реакций, является специфика надмолекулярной структуры ПАБИ-волокон, заключающаяся в отсутствии областей с трехмерной упорядоченностью, что, несомненно, облегчает диффузию олигомерных компонентов связующего в объем волокна. Аналогичный механизм взаимодействия с третичными аминами и эпоксидными смолами возможен, очевидно, и для NH-групп ароматического полиамида. Однако для ПФТА-волокон, обладающих высокоупорядоченной структурой, характеризуемой чередованием кристаллических областей с трехмерным порядком и аморфных областей с высокой плотностью, близкой к плотности кристаллитов [12], диффузия олигомеров связующего в объем волокна существенно затруднена. Именно этим, а также меньшей химической активностью амидных групп ПФТА по сравнению с ПАБИ, связанной, в частности, с разным развитием системы внутримолекулярных π-сопряжений, видимо, и обусловлено существенно меньшее изменение структуры ПФТА-волокна после обработки его ЭД-20, ТЭАТ и ДЭГ-1, чем ПАБИ-волокна и незначительное изменение физико-механических свойств.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о различном характере взаимодействия ПАБИ- и ПФТА-волокон с компонентами эпоксидного связующего. Значительные изменения надмолекулярной структуры ПАБИ-волокон, уменьшение их молекулярной подвижности, изменение физико-механических характеристик, обусловленные высокой химической активностью этих волокон и особенностями надмолекулярной структуры, свидетельствуют в пользу объемного взаимодействия их с компонентами связующего. В то же время практическая неизменность надмолекулярной структуры и свойств ПФТА-волокон после обработки позволяет предположить поверхностный характер взаимодействия этих волокон.

Естественно, что различный характер взаимодействия ПАБИ- и ПФТА-волокон с компонентами связующего сохраняется и при получении органо-

волокнита, где компоненты связующего берутся в определенном стехиометрическом соотношении и в процессе термообработки интенсивно вступают между собой в химическое взаимодействие, образуя межмолекулярные сшивки. Этот процесс приводит к уменьшению молекулярной подвижности связующего, затрудняет диффузию его компонентов в объем волокна. Следствием этого и является практическая неизменность структуры волокна в композитном материале, вытекающая из неизменности рентгенодифракционной картины ПФТА- и ПАБИ-волокон, обработанных связующим, а также высокие физико-механические свойства органоволокнитов, прочность которых соответствует прочности армирующих волокон.

В результате конкуренции двух процессов — диффузии, сопровождающейся уменьшением прочности волокна, и отверждения связующего — об разуется структура органоволокнита, которая в случае высокой активности волокна может обладать «переходной» областью волокно — связующее, не ухудшающей свойств самог о волокна, но обеспечивающей высокую реализацию его свойств в пластике. Это, видимо, и имеет место для пластиков на основе ПАБИ-волокон и в меньшей степени — для пластиков на основе ПФТА-волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепелкин К. Е., Андреев А. С., Зарин А. В. Механика композитных материалов, 1980, № 2, с. 201.
2. Перепелкин К. Е., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1981, № 5, с. 5.
3. Евдокимов А. М., Москалев В. В., Таланов В. Л., Колонистов В. П., Андреев А. С., Перепелкин К. Е. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 982.
4. Дубина Л. А., Алиев А. Д., Джавадян Э. А., Заспинок Г. С., Иванова Л. Л., Ильин М. И., Чалых А. Е., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 2, с. 329.
5. Будницкий Г. А. Хим. волокна, 1981, № 2, с. 11.
6. Романова Т. А., Левитес Л. М., Шаблыгин М. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1980, № 2, с. 27.
7. Курземниекс А. Х. Механика композитных материалов, 1979, № 1, с. 10.
8. Марихин В. А., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 2, с. 441.
9. Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 5, с. 1155.
10. Степанов В. Н., Долгов А. В., Сперанский А. А. Хим. волокна, 1977, № 4, с. 31.
11. Шиппер Э., Дау А. Гетероциклические соединения/Под ред. Р. Эльдерфильда. М.: Мир, 1961, т. 5, с. 161.
12. Slutsker L. I., Utevskii L. E., Chereiskii Z. Yu., Perepelkin K. E. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 58, p. 339.

Поступила в редакцию
3.II.1984

INFLUENCE OF COMPONENTS OF EPOXIDE BINDERS ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND PROPERTIES OF REINFORCING FIBERS ON THE BASIS OF RIGID-CHAIN POLYMERS

Dobrovolskaya I. P., Kuz'min V. N., Chereiskii Z. Yu.,
Lelinkov O. S., Perepelkin K. Ye., Kolonistov V. P.,
Moskalev V. V.

Summary

The change of supermolecular structure of fibers on the basis of poly-p-phenylene terephthalamide (PPTA) and poly-p-amidobenzimidazol (PABI) treated by components of epoxide binder: ED-20 TEAT, DEG-1 has been studied by X-ray analysis and NMR methods. The oligomer components of a binder interacting with PABI fiber result in its structural changes, decrease the molecular mobility, while the structure of PPTA fibers after same treatment is practically the same. Different character of interaction of PABI and PPTA fibers with epoxide compounds and tertiary amines is related with different supermolecular structure of these fibers and with lower chemical activity of amide groups of PPTA comparing with PABI. The physico-mechanical characteristics of fibers treated by components of epoxide binder are presented.