

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ГУСТОСЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Дронова Л. В., Кокарева А. В., Карасева Т. М.,
Давыдова Е. В., Кабанов Н. М.

Изучена структура ненаполненных и наполненных γ -окисью железа густосетчатых эпоксидных полимеров. Критерием при выборе растворителя служило его сродство к эпоксиолигомеру. Сравнительное изучение сорбционных и термомеханических свойств пленок обоих типов показало, что влияние сродства эпоксиолигомер — растворитель проявляется только в присутствии наполнителя. Увеличение разности параметров растворимости приводит к снижению степени сетчатости наполненных пленок; при близких значениях параметров растворимости наблюдается резкое повышение внутренних напряжений в пленках вследствие упрочнения структуры граничных слоев.

Природа растворителя, его способность к межмолекулярным взаимодействиям дают широкие возможности для регулирования структуры растворов полимеров, а также взаимодействий макромолекул с поверхностью наполнителя [1—5]. В литературе имеются данные о влиянии сродства полимер — растворитель на свойства сформированных покрытий [4, 6].

Ранее было отмечено существенное влияние природы растворителя (его сродства с олигомером) на структурообразование в растворах эпоксиолигомеров, на реологические свойства разбавленных и концентрированных растворов эпоксиолигомеров и их дисперсий с γ -окисью железа, а также на характер межмолекулярных взаимодействий в системе эпоксиолигомер — растворитель — наполнитель [7—9].

Цель настоящей работы — сравнительное изучение структуры ненаполненных и наполненных γ -окисью железа сетчатых эпоксидных полимеров, сформированных из растворителей с различным сродством к эпоксиолигомеру. Основной метод исследования — сорбционный, позволяющий выявить структурные особенности сетчатых полимеров по их способности к поглощению низкомолекулярных веществ.

Полимерные пленки толщиной 40—60 мкм получали на основе эпоксиолигомера Э-05К: \bar{M}_n , которого составляла 1800, эпоксидное и гидроксильное числа соответственно 2,03 и 6,35%, температура плавления 105°.

Эпоксиолигомер растворяли в комплексных растворителях, состав и свойства которых приведены в табл. 1. Применение растворителей сложного состава связано с высокими требованиями к ряду свойств исследуемых эпоксидных полимеров, используемых в качестве покрытий. Критерием при выборе растворителей служило соотношение параметра растворимости комплексного растворителя δ_p ($\text{мДж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$ с параметром растворимости эпоксиолигомера δ_{so} . Величины δ_p для смесей растворителей рассчитывали по методикам [4, 5]. Параметр растворимости эпоксиолигомера был найден из сопоставления характеристических вязкостей олигомера в различных растворителях, как индивидуальных, так и смесевых по максимуму указанной зависимости [4]. С этой целью были взяты растворители с δ от 17,58 до 24,81 ($\text{мДж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$. Таким образом, значение δ_{so} составило 20,7 ($\text{мДж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$, что не противоречит значениям δ для эпоксиолигомеров, приведенных в литературе [10]. Первый из выбранных растворителей (смесь 1) имел существенную разницу $\delta_{so} - \delta_p$ (табл. 1), а для двух других значения δ_p и δ_{so} практически совпадали. Однако смеси 2 и 3 различаются по составу. В состав последней входит изофорон, который обладает рядом специфических особенностей при взаимодействии с поверхностью γ -окиси железа [11].

При получении наполненных пленок использовали γ -окись железа ($S_{N_2} = 17 \text{ м}^2/\text{г}$), выделяющуюся среди других окислов своей способностью к сильным межмолеку-

лярным взаимодействиям с различными функциональными группами [12, 13]. Наполнитель вводили в соотношении 1:1 к общей массе олигомеров. Его концентрация составляла ~20 об. %.

В качестве сшивющих агентов использовали фенолоформальдегидный олигомер ФПФ-1 ($M_n=610$) в количестве 25% от веса Э-05К или смесь ФПФ-1 с гексаметоксимилимеламином (ГМ-3) ($M_n=400$), который брался в количестве 7% от веса Э-05К и ФПФ-1. Отверждение эпоксиолигомера проводили при 200° в течение 1 ч. Каталлизатором служила орто-фосфорная кислота (0.3% от веса олигомеров).

Изотермы сорбции хлороформа исследуемыми пленками измеряли при 25° в вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами типа Мак-Бена – Бакра [14]. Пленки предварительно откачивали до 10^{-5} мм рт. ст. при 25°. Из тщательно очищенного хлороформа перед измерениями полностью удалялись растворенные в нем газы. Повторные изотермы сорбции CHCl_3 измеряли на одной и той же пленке после откачки ее при 25° до 10^{-5} мм рт. ст. При расчете величин сорбции для наполненных пленок из их веса вычитали вес наполнителя как ненабухающего компонента.

Для оценки степени сетчатости обратимую область изотерм сорбции хлороформа обрабатывали по видоизмененному уравнению Флори – Ренера [15, 16] и таким образом определяли величину M_c (среднечисленную ММ отрезка цепи, заключенного между узлами сетки). Для ненаполненных пленок величину M_c рассчитывали по первой серии измерений изотерм сорбции, а для наполненных пленок – по второй.

Термомеханические свойства наполненных пленок изучали на линейном дилатометре типа УЛП [17] с автоматической регистрацией температуры и деформации. Скорость нагревания составляла 1,5 град/мин, нагрузка 0,5 МПа. Температуру стекловидования пленок оценивали из термомеханических кривых при постоянном и периодическом нагружении по методике [18].

На рис. 1, а приведены результаты сорбционных исследований ненаполненных эпоксидных пленок, полученных из трех различных растворителей при отверждении эпоксиолигомера только ФПФ-1. Сорбционные свойства трех эпоксидных пленок по отношению к CHCl_3 практически идентичны. Степень сшивки указанных пленок, выраженная величиной M_c , находится в пределах 540–570 (табл. 2). Также близкой является деформируемость этих пленок [19]. Наблюдаемое поведение пленок свидетельствует о том, что в исследуемых растворителях формируются сетчатые полимеры практически одинаковой структуры. Это происходит несмотря на существенные различия реологических свойств,

Таблица 1
Состав растворителей, их свойства и характеристика растворов эпоксиолигомера

Смесь, №	Состав, %	δ_p , $(\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2})^{1/2}$	$\delta_{\text{зо}} - \delta_p$, $(\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2})^{1/2}$	Свойства растворов эпоксиолигомера	
				[η], дL/г	K_H
1	Этилгликольацетат	37	17,58	0,08	1,43
	Метилэтилкетон	37			
	Бутилацетат	13			
	Ксиол	13			
2	Этилцеллозольв	61	20,70	0,12	0,58
	Циклогексанон	26	0,00		
	Ксиол	13			
3	Этилцеллозольв	61	20,66	0,14	0,14
	Изофорон	13			
	Циклогексанон	13			
	Ксиол	13			

Таблица 2
Структурные параметры эпоксидных полимеров

Вид пленки	Состав олигомерной части, вес. %			M_c пленок, полученных из смесей		
	Э-05К	ФПФ-1	ГМ-3	1	2	3
Ненаполненная	80	20	—	570	560	540
	75	19	6	230	250	250
Наполненная	75	19	6	260	130	100

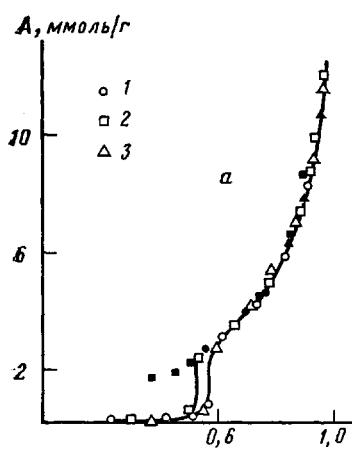


Рис. 1

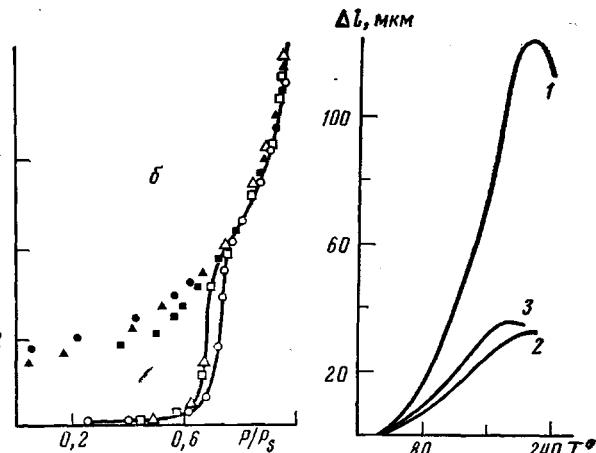


Рис. 3

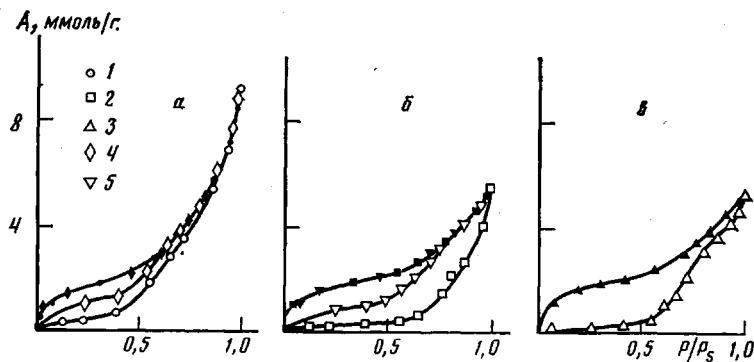


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции A хлороформа при 25° ненаполненными пленками, полученными из смеси растворителей 1 (1), 2 (2) и 3 (3): a – отвердитель ФПФ-4; b – отвердитель ФПФ-1 и ГМ-3. Здесь и на рис. 2 темные точки отвечают десорбции

Рис. 2. Изотермы сорбции A хлороформа при 25° наполненными пленками (отвердитель ФПФ-1 и ГМ-3), полученными из смеси растворителей 1 (a), 2 (b) и 3 (c). 1–3 – изотермы первой серии, 4, 5 – изотермы второй серии измерений сорбции

Рис. 3. Термомеханические кривые наполненных эпоксидных пленок, полученных из смеси растворителей 1 (1), 2 (2) и 3 (3)

а следовательно, и структуры не только разбавленного раствора эпоксиолигомера в смеси растворителей 1 (табл. 1), но, как было показано ранее [8], и концентрированного раствора эпоксиолигомера и его смеси с фенолоформальдегидным олигомером.

При введении в исследуемые системы второго отвердителя (ГМ-3) наблюдается снижение величины сорбции хлороформа пленками (рис. 1, б) и их деформируемости [19] по сравнению с пленками, которые отверждались только одним фенолоформальдегидным олигомером, что является следствием уплотнения структуры полимера; величины M_c пленок, полученных при использовании двух отвердителей, становятся равными 230–250 (табл. 2). Близкой является и деформируемость этих пленок [19].

Однако, как и в предыдущем случае, для данных пленок также не наблюдается влияния растворителя на величину сорбции хлороформа (рис. 1, б). Отсутствие заметного влияния структуры исходного раствора на свойства сформированных сетчатых полизепоксидов, по-видимому, объясняется условиями отверждения, происходящего при 200° . Эта температура значительно превышает температурный интервал плавления эпоксиолигомера Э-05К, и при формировании сетчатых эпоксидов в расплаве после удаления основной массы растворителя обеспечиваются

одинаковые оптимальные условия для диффузии олигомерного отвердителя к реакционноспособным группам эпоксиолигомера в исследуемых системах. Вследствие этого нивелируется влияние различий в структуре эпоксиолигомера, возникающей в различных растворителях.

Иная картина наблюдается при формировании полизэпоксидов в присутствии γ -окиси железа. Четко прослеживается различие в сорбционной способности наполненных пленок по отношению к CHCl_3 (рис. 2). Наибольшее количество хлороформа поглощает пленка, полученная из смеси растворителей 1. Сопоставление изотерм сорбции наполненной и ненаполненной пленками, полученными из смеси растворителей 1, показало, что данные пленки поглощают практически одинаковое количество хлороформа в области обратимой сорбции (в области высокоэластичности), т. е. оба полимера обладают идентичной структурой. На это также указывают близкие между собой величины M_c для наполненной и ненаполненной пленки (табл. 2).

Для наполненных пленок, полученных из смесей растворителей 2 и 3, свойственно значительное снижение величины сорбции CHCl_3 по сравнению с ненаполненной (рис. 1, б и 2).

В отличие от пленки, сформированной из смеси растворителей 1, для изотерм сорбции этими пленками характерно наличие широкой гистерезисной петли во всей области измеренных относительных давлений p/p_∞ . Как показали измерения второй серии цикла сорбции — десорбции хлороформа пленкой, полученной из смеси растворителей 2, гистерезисная петля в области высокоэластичности исчезает и, изотерма принимает вид, характерный для ненаполненной пленки (рис. 3). Это указывает на релаксационную природу гистерезиса, наличие которого обусловлено дополнительными внутренними напряжениями, возникающими на границе раздела полимер — наполнитель. Резкое снижение величин M_c (табл. 2) для эпоксиолигомеров данного типа указывает на возможное возникновение прочных связей с поверхностью наполнителя, не разрушающихся под действием поглощенного хлороформа.

В настоящее время общепринято, что структуру и свойства наполненных полимеров определяет граничный слой, особенно при таком большом наполнении, как в данном случае [20—22]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от сродства эпоксиолигомер — растворитель в исследуемых пленках формируются граничные слои различного строения, по-разному влияющие на свойства сетчатого полимера. Близость сорбционных свойств наполненной и ненаполненной пленок, полученных из растворителя 1, свидетельствует о незначительном влиянии граничного слоя на структуру полимерной матрицы наполненного полимера. Это случай, когда в системе эпоксиолигомер — растворитель — γ -окись железа формируется адсорбционный слой, состоящий из слабо связанных между собой и с поверхностью наполнителя плотноупакованных макромолекул вследствие низкого сродства олигомер — растворитель [9].

Значительное влияние граничного слоя проявляется при применении смесей растворителей 2 и 3. Для этих растворителей характерно близкое сродство к эпоксиолигомеру (табл. 1), способствующее осуществлению более сильных межмолекулярных взаимодействий рыхлоупакованных макромолекул эпоксиолигомера с поверхностью γ -окиси железа, несмотря на то что характер адсорбции эпоксиолигомера из этих растворителей различен [9]. В системе эпоксиолигомер — растворитель 2 — γ -окись железа наблюдается небольшой избыток олигомера на поверхности наполнителя, а в системе эпоксиолигомер — растворитель 3 — γ -окись железа поверхность наполнителя занята преимущественно молекулами растворителя. Следует отметить, что еще в дисперсиях реологические свойства этих двух систем были близкими, причем у них более высокие значения вязкости в интервале 20—40° и предельные напряжения сдвига по сравнению с дисперсией γ -окиси железа в растворе эпоксиолигомера в смеси 1 [8]. На основании сорбционных данных и параметров сетчатой структуры можно полагать, что в случае использования смесей 2 и

3 формируются плотноупакованные граничные слои, существенно влияющие на структуру и свойства наполненных пленок.

О различной подвижности макромолекул эпоксиолигомеров, сформированных в присутствии γ -окиси железа, свидетельствуют также данные по их деформируемости при нагревании в условиях ориентационного напряжения (рис. 3). Наиболее высокой деформируемостью обладает пленка, полученная из смеси растворителей 1 ($T_c=98^\circ$). Деформируемость наполненных пленок, полученных из двух других растворителей, значительно ниже; их значения близки по величине ($T_c=122$ и 123°).

Средство олигомер — растворитель влияет на структуру густосетчатых эпоксидных полимеров только в присутствии наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 363 с.
2. Funke W. // XII Fatipec Congress. Garmisch-Partenkirchen, 1974. P. 17.
3. Sato T., Ruch R. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymers Adsorption. N. Y., 1980. 155 p.
4. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л., 1980. 160 с.
5. Рейнольдс В. В. Физическая химия нефтяных растворителей. Л., 1967. 184 с.
6. Каракина М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М., 1980. 216 с.
7. Каракина М. И., Майорова Н. В., Давыдова Е. В., Еремеева Т. В., Малышева Л. П., Дронова Л. В., Лавенделе С. М. // Модификация полимерных материалов. Рига, 1978. С. 166.
8. Амфитеатрова Т. А., Давыдова Е. В., Карасева Т. М., Каракина М. И., Кокарева А. В. // Исследования в области синтеза, модификации и физикохимии лакокрасочных систем. М., 1981. С. 65.
9. Давыдова Е. В., Дронова Л. В., Карасева Т. М., Каракина М. И., Мачевская Р. А., Ястребцова В. С. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42, № 5. С. 953.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1044.
11. Давыдова Е. В., Дронова Л. В., Карасева Т. М., Каракина М. И., Кокарева А. В. // Получение и свойства новых лакокрасочных материалов. М., 1982. С. 66.
12. Sappok R. // J. Oil Colour. Chem. Assoc. 1978. № 8. P. 299.
13. Sappok R., Honigmann B. // Characterization of Powder Surfaces/Ed. by Parfitt G. D., Sing K. S. W. L., 1976. 231 р.
14. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под. ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М., 1973. С. 108.
15. Flory P. J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 521.
16. Rogers C., Stannet V., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 9. P. 1406.
17. Прокофьева Т. А., Майорова Н. В., Каракина М. И., Фрисман Е. Н., Лавенделе С. М. // Модификация свойств полимеров. Рига, 1974. С. 134.
18. Рубштейн В. М., Шалыгин Г. Ф. // Завод. лаб. 1983. № 8. С. 86.
19. Дронова Л. В., Давыдова Е. В., Смехов Ф. М., Кабанов Н. М., Карасева Т. М., Кокарева А. В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1984. № 3. С. 27.
20. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
21. Плюдеман Э. // Композиционные материалы. Т. 6./Под ред. Плюдемана Э. М., 1978. 181.
22. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
11.II.1986

STRUCTURE OF DENSE-NETWORK EPOXIDE POLYMERS FORMED FROM VARIOUS SOLVENTS

Dronova L. V., Kokareva A. V., Karaseva T. M.,
Davydova Ye. V., Kabanov N. M.

Summary

The structure of dense-network epoxide polymers unfilled and filled with iron- γ -oxide has been studied. A solvent was chosen basing on its affinity to epoxy oligomer. The comparative study of sorptional and thermomechanical properties of both types films shows that the effect of this affinity is observed only in the presence of a filler. An increase of the solubility parameters difference results in decrease of the crosslinking degree of filled films, while for close values of solubility parameters the sharp enhancing of internal stresses in films is observed as a result of strengthening of the interfaces structure.