

УДК 541.64:539.199

Р. М. Султанаев, В. И. Киселев

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрены особенности изменения молекулярного движения сетчатых полимеров и молекул пластификаторов в пластифицированных полимерах. Показано, что лишь незначительная часть молекул пластификатора находится в системе в связанном состоянии, причем объем связанного пластификатора определяется его совместимостью с полимером, увеличиваясь с ее повышением. Высказаны соображения о характере механизма пластификации эпоксидных полимеров на основе интерпретации полученных в работе концентрационных зависимостей температур переходов.

В настоящее время накоплен обширный материал о механизме пластификации и особенностях молекулярного движения в пластифицированных линейных полимерах [1–5]. В то же время эти вопросы в случае сетчатых (особенно густосшитых) полимеров изучены недостаточно. Можно отметить всего лишь несколько работ, посвященных указанной проблеме [6–9], и даже полученные экспериментальные данные трактуются весьма неоднозначно. Так, в работах [6, 7] в основу объяснения особенностей механизма пластификации сетчатых полимеров положены процессы, происходящие на молекулярном уровне; суть этих объяснений сводится к утверждению о равномерном распределении молекул пластификатора в полимерной матрице и возможности появления сольватационных взаимодействий типа полимер – пластификатор – полимер. Вместе с тем те же особенности пластификации сетчатых полимеров в работах [8, 9] объясняются якобы происходящими изменениями структуры полимерной системы на надмолекулярном уровне.

В предлагаемой работе представлены результаты экспериментальных исследований механизма пластификации и молекулярного движения в густосшитых полимерах, полученных с использованием методов ДТА, диэлектрической и ИК-спектроскопии.

Исследовали густосшитые сетчатые полимеры, полученные на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-20 с $M=420$, числом эпоксидных групп 26 % и плотностью 1,167 г/см³, отверженной алифатическим диамином $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ с $n=7$. В качестве пластификаторов использовали диоктил- и дигидрилфталаты (ДОФ и ДБФ). Молекулярное движение исследовали с использованием метода диэлектрической спектроскопии на мостах переменного тока Р5026, Р571, Р5016 и О-метра ВМ-560 «Тесла» в диапазоне частот 50 Гц – 11 МГц и температур 173–573 К. Степень отверждения оценивали методом ДТА. По характеристической полосе поглощения OH-групп с $\nu=3400 \text{ см}^{-1}$ определяли энергию водородных связей. По изменению площади поглощения этой линии относительно линии 2870 см^{-1} (CH_2 -группы) оценивали влияние пластификаторов на концентрацию OH-связей в системе. ИК-спектры снимали на спектрометре «Specord IR-75». Образцы для исследования методом диэлектрической спектроскопии изготавливали в виде круглых дисков толщиной 0,2–0,4 мм, диаметром 5 см во фторопластовых формах. Одновременно из этих же составов готовили образцы для ИК-спектроскопии в виде тонких пленок толщиной 0,01–0,02 мм. Отверждение образцов проводили по ступенчатому режиму: 24 ч при комнатной температуре, затем по 5 ч при 50 и 100°.

Результаты исследования молекулярного движения в пластифицированных эпоксидных полимерах свидетельствуют о существовании в подобных системах трех типов релаксационных переходов (рис. 1). Два бо-

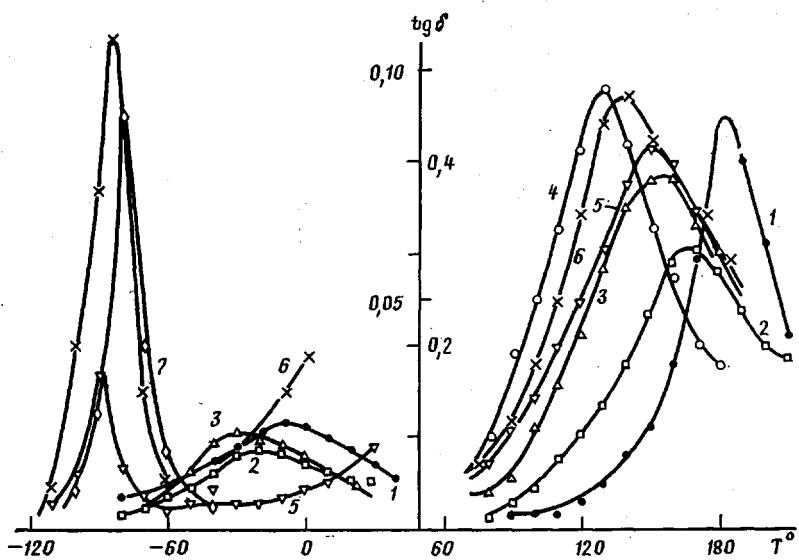


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ эпоксидных композиций, содержащих разное количество ДБФ. Кривые 1–6 получены для композиций, содержащих соответственно 0, 5, 10, 20, 60 и 100 вес. ч. ДБФ; 7 – для чистого ДБФ (масштаб 1 : 2)

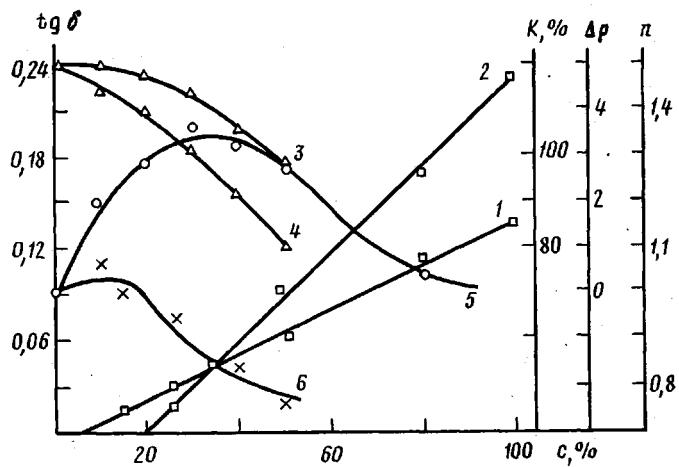


Рис. 2. Концентрационные зависимости величин максимального значения $\text{tg } \delta$ γ -перехода (1, 2), степени отверждения K (3, 4), изменения плотности $\Delta\rho$ (5) и относительной концентрации водородных связей нонов (6): 1, 3 – ДОФ; 2, 4–6 – ДБФ

лее высокотемпературных переходов обусловлены проявлением сегментальной α и групповой β подвижности фрагментов молекулярных цепей сетчатого полимера. Самая низкотемпературная дисперсионная область (γ -переход) появляется только для композиций, содержащих значительное количество пластификатора (более 40% для ДБФ и 20% для ДОФ). Соотнесение параметров этого перехода (температурное положение, кажущаяся энергия активации) с аналогичными параметрами перехода, вызванного движением молекул пластификатора, находящегося в свободном состоянии (рис. 1, таблица), позволяет заключить, что наблюдаемая дисперсия обусловлена появлением подвижности молекул пластификатора, расположенных в виде микроядер в полимерной матрице.

Анализ изменения величины $\text{tg } \delta$ в точке максимума для γ -перехода (за вычетом фоновых потерь) позволяет сделать вывод о ее практически линейной зависимости от концентрации пластификатора (рис. 2). В результате аппроксимации данных зависимостей к нулевому значению вели-

Энергии активации переходов в пластифицированных эпоксидных полимерах

Содержание пластификатора, вес. %	Системы с ДБФ		Системы с ДОФ	
	E_α	E_β	E_α	E_β
	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	—
0	115	64	115	64
8,0	98	50	90	62
14,8	81	49	88	63
25,8	79	—	90	65
34,3	70	—	94	69
41,0	62	—	80	—
46,5	50	—	75	—

чины $\lg \delta$ (рис. 2) можно, очевидно, определить значения максимально возможной концентрации пластификаторов, находящихся в системе в связанным состоянии. Последнее означает, что ниже этой концентрации молекулы пластификатора не обладают способностью участвовать в движении, приводящем к возникновению γ -перехода. Максимально возможные концентрации связанных пластификаторов составляют, согласно полученным результатам, 5–7% для ДОФ и 15–20% для ДБФ (рис. 2). Последнее свидетельствует о том, что концентрация связанных пластификаторов сравнительно невелика и зависит в основном от размеров молекул пластификаторов и их совместимости с полимером. Линейный характер приведенных выше зависимостей свидетельствует и о том, что количество связанного пластификатора в различных композициях не зависит от его концентрации в них (естественно, для случаев, когда эта величина больше предельно возможной концентрации).

Изменение концентрации пластификаторов в полимерной системе сопровождается изменением параметров как α -, так и β -переходов (рис. 3). При этом характер концентрационных зависимостей определяется в немалой степени частотой измерения. Так, на низких частотах T_α по мере возрастания концентрации пластификатора уменьшается. В случае средних частот T_α меняется малозаметно, а результаты, полученные на высоких частотах (50 кГц), свидетельствуют о том, что температура T_α для композиций, содержащих пластификатор, даже возрастает.

Ничего неожиданного в приведенных выше результатах нет. Дело в том, что с увеличением концентрации пластификатора изменяется не только величина T_α , но заметно уменьшается и кажущаяся энергия активации этого перехода E_α . Так, изменение T_α на 60° при вариации содержания в композиции ДБФ от 0 до 41% сопровождается уменьшением E_α в ~2 раза — со 115 до 62 кДж/моль (таблица, рис. 3). Это изменение E_α приводит к тому, что корреляционные диаграммы для композиций с разным содержанием пластификатора пересекаются в исследуемом диапазоне частот (рис. 4). Аналогичные картины для линейных полимеров не наблюдаются, так как введение пластификаторов вызывает в них более заметные изменения T_α [1].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемое уменьшение E_α при пластификации сетчатых систем и служит причиной описанного выше изменения характера концентрационных зависимостей T_α , полученных на разных частотах. Отмеченное обстоятельство свидетельствует о том, что необходимо осторожно подходить к оценке результатов, полученных с использованием различных релаксационных методов исследования, выполняемых на различных частотах измерений. Единственной, на наш взгляд, возможностью, позволяющей устраниТЬ описанные выше трудности, является определение T_α путем экстраполяции полученных данных к нулевой частоте. Данные, полученные в нашем случае, в результате подобной экстраполяции не совсем тривиальны (рис. 3). Они позволяют предположить существование трех различных областей пластификации эпоксидных полимеров.

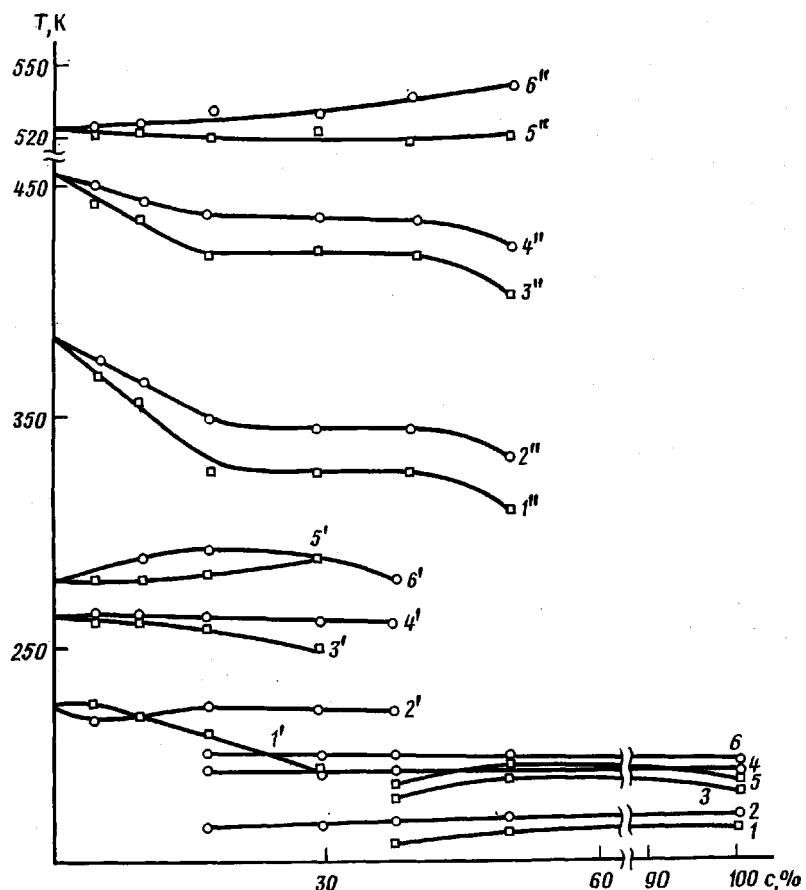


Рис. 3. Зависимость температурных переходов T_g (1'-6'), T_d (1''-6'') и T_a (5'-5'') от концентрации пластификаторов ДБФ (1-1'', 3-3''), 5-5'') ДОФ (2-2'', 4-4''), 6-6''). 1, 2 – результаты, полученные экстраполяцией к нулевой частоте; 3, 4 – на частоте 1 кГц; 5, 6 – 50 кГц

Первая – область малых добавок пластификаторов (величина определяется совместимостью полимера и пластификаторов), которая в случае ДБФ составляет до 18%, а в случае ДОФ – 10% по весу. Для этой области характерно заметное уменьшение T_a (на 65° в случае ДБФ, на 40° – для ДОФ).

Вторая – область средних концентраций пластификаторов (20–80 вес. ч), характеризующаяся незначительным уменьшением T_a (15–20°).

Третья – область больших концентраций (свыше 60–80 вес. ч. пластификатора). В этой области вновь происходит заметное уменьшение T_a . Следует отметить, что изменение молекулярной подвижности пластифицированных систем в стеклообразном состоянии, о чем можно судить по параметрам β -перехода, не вполне коррелирует с изменениями характера сегментального движения. Температура перехода увеличивается или практически не изменяется с повышением концентрации пластификатора в системе.

Можно высказать следующие соображения, позволяющие понять суть процессов, происходящих в пластифицированных сетчатых полимерах и приводящих к появлению описанных выше закономерностей. Очевидно, что процесс образования сетчатой структуры в присутствии молекул пластификатора будет сопровождаться следующими особенностями: изменением густоты топологической структуры образующейся сетки; изменением величины суммарного свободного объема на разных уровнях структурной организации; изменением величины межмолекулярного взаимодействия как между отдельными фрагментами полимерных цепей, так и общего уровня для системы, взятой в целом.

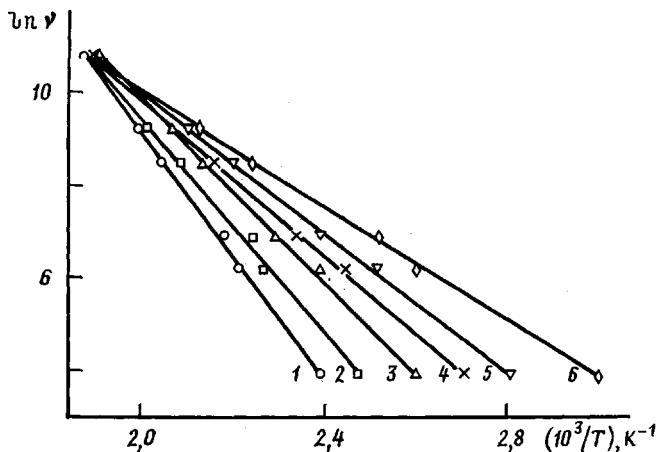


Рис. 4. Корреляционные диаграммы для композиций, содержащих 0 (1); 8 (2); 14,8 (3); 34,3 (4); 41 (5) и 46,5% ДБФ (6)

На основании всех имеющихся данных, как литературных [7, 9, 10], так и полученных нами (рис. 2), можно сделать однозначный вывод о том, что присутствие пластификатора, как правило, сопровождается уменьшением густоты пространственной сетки и степени отверждения. Причем эффект действия во многом зависит от совместимости полимера с пластификатором. Следует также отметить, что глубина протекания химических реакций для систем с малыми добавками пластификаторов, согласно результатам, полученным с помощью методов ДТА (рис. 2), экстрагирования и калориметрии, меняется незначительно [7, 9, 10]. Плотность химических связей, согласно данным работ [7], при этом уменьшается гораздо заметнее. Причина, приводящая к этому явлению, заключена в присутствии больших доз пластификаторов, которые вызывают изменения в топологической структуре образующейся сетки, способствуя возникновению большого числа дефектов. Процесс усиливается и тем, что в олигомерных системах существуют агрегатные образования до начала процесса отверждения, в результате чего описанные эффекты еще более усиливаются [11].

Изменение размеров и природы молекул пластификаторов будет, очевидно, сопровождаться изменением и степени проникновения последних внутрь агрегатных образований, что в итоге приведет к изменению характера возможных влияний, оказываемых пластификатором на процессы структурообразования сетки. Результатом данного процесса и явится наблюданное резкое понижение T_g в области малых концентраций пластификаторов. В области средних концентраций пластификаторов густота пространственной сетки меняется незначительно, согласно полученным нами данным (рис. 2) и работам [7, 9, 10]. Итогом этого и явится симбатно малое изменение T_g . В этой области будет происходить в основном увеличение объемов образовавшихся ранее дефектов сетки и накопление в них молекул пластификатора с выделением их в отдельную фазу. Именно это обстоятельство и приводит к возникновению самого низкотемпературного перехода, обусловленного движением молекул пластификатора (рис. 1).

Дальнейшее увеличение концентрации пластификатора, очевидно, сопровождается последующим уменьшением густоты сетки. При этом рост объемов образующихся дефектов будет продолжаться, причем, возможно, они будут сливаться, и вся система при этом будет как бы переходить из состояния «пластификатор в полимерной матрице» к состоянию «полимер в матрице пластификатора». Уменьшение подвижности систем в стеклообразном состоянии, отмеченное выше, можно объяснить увеличением межмолекулярного взаимодействия [12], либо уменьшением свободного объема системы. Проведенные нами измерения свидетельствуют о том, что увеличение содержания пластификатора в композиции сопровождается уменьшением концентрации водородных связей, причем наиболее заметно этот процесс происходит в случае ДБФ (рис. 2).

Таким образом, наблюдаемое ограничение групповой подвижности может быть связано со стерическими затруднениями при пластификации. Результаты прямого измерения плотности пластифицированных полимеров (рис. 2) подтверждают это заключение; плотность пластифицированных композиций выше расчетной по аддитивной схеме, причем чем лучше совместимость, тем больше отклонение от аддитивного значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
2. Воскресенский В. А., Орлова Е. М., Абрамова Е. И., Прохорова Н. С. // Успехи химии. 1971. № 1. С. 142.

3. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
4. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.
5. Малкин А. Я., Дукор А. А., Участкин В. И., Яковлев Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 910.
6. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1757.
7. Майзель Н. С., Барштейн Р. С., Гуринович Л. Н., Френкель М. Д., Рыжакова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2044.
8. Хозин В. Г., Полянский А. А., Будник Ю. М., Воскресенский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2308.
9. Коршунова Т. М., Бресткин Ю. В., Хозин В. Г., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1647.
10. Гуль В. Е., Майзель Н. С., Седов Л. Н., Мозжечкова Н. И., Пугачевская Н. Ф., Авдеева Г. М. // Механика полимеров. 1971. № 5. С. 963.
11. Маркевич М. А., Рытов Б. Л., Владимиров Л. В., Шашкин Д. П., Ширлев П. А., Соловьев А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1595.
12. Перепечко И. И., Квачева Л. А., Левантовская И. И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 702.

Западно-Сибирский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
и проектно-конструкторского института
нефтяного машиностроения

Поступила в редакцию
24.04.88

R. M. Sultanaev, V. I. Kiselev

**FEATURES OF MOLECULAR MOTION
OF PLASTICIZED EPOXIDE POLYMERS**

S u m m a r y

Features of the change of molecular motion of network polymers and plasticizers molecules in plasticized polymers are discussed. Only the small part of plasticizer molecules is shown to be in the bound state, the volume of the bound plasticizer depends on its compatibility with a polymer being increased with its enhancing. The mechanism of plasticization of epoxide polymers is interpreted on the basis of obtained concentrational dependences of transition temperatures.