

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. М. К. Пактер, В. А. Белошленко, Б. И. Береснев,
Т. П. Заика, Л. А. Абдрахманова, Н. И. Безай

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ГУСТОСЕТЧАТЫХ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

Исследовано влияние отверждения под высоким гидростатическим давлением и гидроэкструзии на различные уровни структурной организации густосетчатых эпоксидных полимеров. Давление улучшает упаковку межузловых цепей. При этом наблюдается гомогенизация микроструктуры, уменьшается размер глобул. Гидроэкструзия способствует одновременному развитию процессов ориентации и механодеструкции, в результате которых глобулярная структура переходит в «вихревую».

Известно, что гидростатическая обработка с использованием высокого давления является эффективным фактором модификации структуры и свойств линейных полимеров [1–3]. Для сетчатых полимеров возможности применения высокого гидростатического давления (ВГД) с целью регулирования их структурной организации практически не исследованы. Имеется лишь несколько работ, посвященных изучению процесса структурирования (отверждения) под ВГД [4] и свойств сетчатых полимеров, отвержденных в условиях всестороннего сжатия [5, 6]. В настоящей работе изучено влияние отверждения под ВГД и гидроэкструзии на структурную организацию эпоксидных полимеров с сетками поликонденсационного и полимеризационного типов.

Воздействие давления исследовали на следующих эпоксидных композициях (ЭК): ЭК-1 – смесь олигомерных диглицидиловых производных 4,4'-дифенилолпропана (ЭД-20) и полиэпихлоргидрина (Э-181), отверждаемая моноцианэтилентриамином (УП-0633М); ЭК-2 – эпоксидный олигомер ЭД-20, отверждаемый 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном; ЭК-3 – смесь ЭД-20 и олигомерных диглицидиловых эфиров на основе диэтиленгликоля (ДЭГ-1) – ЭДТ-10, отверждаемая триэтаноламинотитанатом (ТЭАТ-1). Гидроэкструзии подвергали полностью отверженную композицию ЭК-4 на основе эпоксидного олигомера ЭД-16 и изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида, кислотное число последнего 670 мг КОН/г. Компоненты ЭК удовлетворяли требованиям нормативно-технической документации [7]. Содержание эпоксидных и гидроксильных групп составляло в ЭД-20: 21,6 и 0,9%; в смеси ЭД-20 и Э-181: 23,9 и 1,1%; в ЭДТ-10: 21,9 и 1,2%; в ЭД-16: 17,5 и 2,1%. Содержание титруемого азота в УП-0633М – 25%, в 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметане – 10,3%. Во всех ЭК соотношение между эпоксидным олигомером и отвердителем – стехиометрическое. Для ЭК-3 соотношение ЭДТ-10 : ТЭАТ-1 = 10 : 1. Содержание титана в ТЭАТ-1 (в пересчете на TiO_2) 21,5%, бутоксильных групп 8,3%.

Отверждение проводили в цилиндрических ампулах из лавсановой пленки в конейнере, давление в котором создавали насосом УНГР-2000. В качестве рабочей среды использовали минеральное масло. Температурно-временной режим отверждения ЭК-1: 25°, 24 ч + 80°, 16 ч; ЭК-2: 100°, 3 ч + 150°, 5 ч; ЭК-3: 100°, 5 ч + 140°, 6 ч; ЭК-4: 80°, 10 ч + 120°, 6 ч + 140°, 2 ч + 160°, 2 ч. После окончания процесса отверждения образцы охлаждали до комнатной температуры без снятия давления. Гидроэкструзию осуществляли за один проход на установке системы поршень – цилиндр при комнатной температуре. Деформация ε составляла 15, 20, 25, 30, 37, 50 и 55%. Значения ε рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_1^2} \cdot 100\%,$$

где d_1 , d_2 – соответственно диаметр заготовки и экструдата.

Кинетику структурирования при различных давлениях и комнатной температуре изучали методом измерения объемного удельного электрического сопротивления [8].

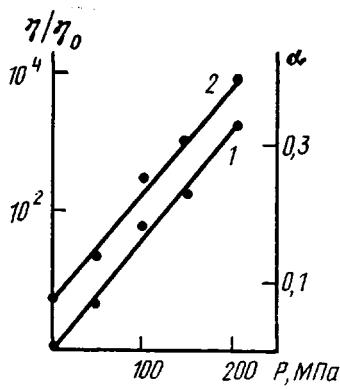


Рис. 1

Рис. 1. Барические зависимости относительной вязкости η/η_0 (1) и степени структурирования α (2) ЭК-1

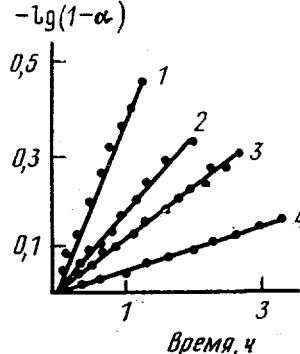


Рис. 2

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых для ЭК-1 при давлениях 250 (1), 150 (2), 100 (3), 0,1 МПа (4)

Выявление микроструктуры производили путем травления поверхности образцов концентрированной серной кислотой. Анализ структуры и микрофотографирование проводили в отраженном свете на структурном анализаторе «Epiquant» и микроскопе ММР-4.

Термомеханический анализ выполняли в условиях одноосного сжатия при напряжении 12 МПа и скорости изменения температуры 2 К/мин.

Внутреннее трение измеряли на обратном крутильном маятнике в интервале температур $-140 \dots +20^\circ$ при нагревании образцов со скоростью 1 К/мин. Частота колебаний ~ 1 Гц, максимальная амплитуда относительной деформации не превышала $5 \cdot 10^{-6}$.

ЯМР образцов изучали на лабораторном приборе на частоте 17 МГц на протонах с использованием последовательности 90–180° импульсов Карра – Парселла – Мейбайма – Джила [9].

Степень превращения определяли методом титрования остаточных эпоксидных групп¹.

Измерение микротвердости выполняли на приборе ПМТ-3 по серии из 15–20 отпечатков. Нагрузка на индентор составляла 0,5 Н.

Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания с точностью до четвертого знака после запятой. Ее значения в дальнейшем округляли с учетом средней арифметической погрешности измерений.

Измерения электрического сопротивления ρ_e показали, что с ростом давления происходит увеличение ρ_e , причем наиболее интенсивно в начале процесса отверждения. Это позволяет проследить за нарастанием вязкости η , рассчитываемой из соотношения [8, 10]

$$\rho_e = a\eta,$$

где a – некоторая постоянная величина, зависящая от состава системы и условий эксперимента. На рис. 1 показано изменение относительной вязкости и степени структурирования α ЭК-1 в зависимости от давления на начальных стадиях превращения (экспозиция 1 ч), когда реакция протекает в кинетической области; η_0 – вязкость при атмосферном давлении, значения α рассчитаны по формуле [8]

$$\alpha = \frac{\lg \rho_i - \ln \rho_0}{\lg \rho_\infty - \lg \rho_0},$$

где ρ_0 , ρ_i , ρ_∞ – соответственно исходное, текущее и конечное значения ρ_e . Аналогичный результат получен и для других исследованных ЭК. Видно, что давление, как это следует из рассмотрения молекулярной динамики полимеров [11], существенно повышает вязкость системы. Если воспользоваться представлениями о «структурной наследственности» при формировании сетчатых полимеров из реакционноспособных олигомеров [12, 13], отмеченное воздействие ВГД на состояние ЭК может рассматриваться

¹ Выполнено А. С. Калинкиным.

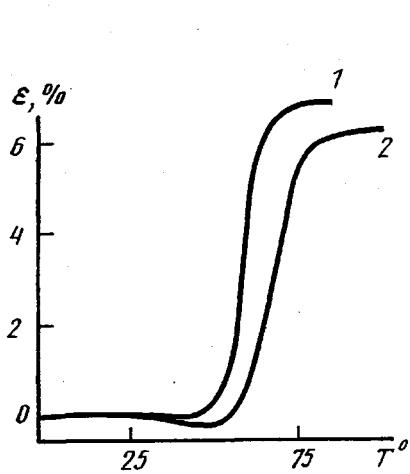


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые образцов ЭК-1, полученных при давлениях 0,1 (1) и 200 МПа (2)

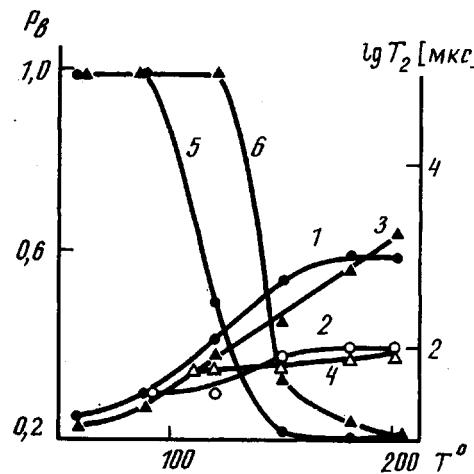


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости времен ядерной магнитной поперечной релаксации T_{2b} (1, 3), T_{2c} (2, 4) и населенности протонов P_b (5, 6) для образцов ЭК-1, полученных при давлениях 0,1 (1, 2, 5) и 150 МПа (3, 4, 6)

как обоснование его модифицирующего влияния. При этом ВГД влияет на кинетические параметры реакций, способствуя ускорению последних, что подтверждает зависимость α от давления P . В изучаемой области конверсий достигается удовлетворительное описание процесса структурирования формально-кинетическим уравнением первого порядка (рис. 2). Это вполне согласуется с данными работ [4, 14]. Различия в процессах структурирования при 0,1 МПа и при ВГД носят исключительно количественный характер, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния ВГД на механизм структурирования, а следовательно, на молекулярный уровень [15] структурной организации эпоксидополимера в данной системе.

Воздействие ВГД на топологическую структуру [15] более существенно. На рис. 3 представлены термомеханические кривые образцов ЭК-1, отверженных при разных давлениях. Структурирование под ВГД повышает температуру стеклования T_c и уменьшает деформируемость полимеров в области высокоэластичности, что указывает на усиление межмолекулярного взаимодействия. Появление аномалии на термомеханической кривой модифицированного давлением образца в интервале 30–60° является, по-видимому, следствием релаксации замороженных при его формировании сжимающих напряжений. В результате этого частично восстанавливается свободный объем образца. Другое важное отличие модифицированной давлением сетки — более широкий спектр времен релаксации ее структурных фрагментов, что находит отражение в большем температурном интервале переходной области и более высокой температуре выхода на плато высокоэластичности.

Эти результаты подтверждаются данными ЯМР и внутреннего трения. Согласно первым, структурирование под ВГД повышает температуру «ядерного» стеклования $T_{c\text{яд}}$, соответствующую температуре появления двух «кинетических фаз», уменьшает молекулярную подвижность (рис. 4). При этом изменения наблюдаются лишь для более подвижных T_{2b} фрагментов полимерной сетки, что свидетельствует о влиянии ВГД на упаковку межузельных цепей. При достаточно высокой температуре ($\sim 200^\circ$) различия в T_{2b} нивелируются, что указывает на полноту прошедших релаксационных процессов. Вблизи -50° наблюдается максимум внутреннего трения отверженной композиции ЭК-1. Его высота у полимера, модифицированного ВГД, меньше, чем у контрольного. Появление максимума — следствие процессов β -релаксации, связанных с движением отдельных звеньев полимерной цепи и межузельных цепочек [16]. Различие высоты

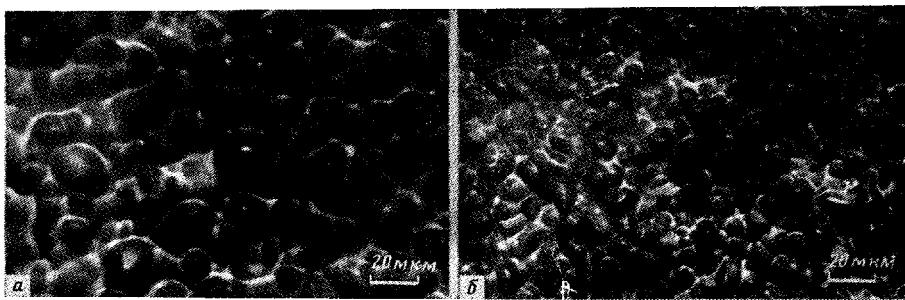


Рис. 5. Микроструктура образцов ЭК-2, полученных при давлениях 0,1 (а) и 100 МПа (б)

максимумов внутреннего трения свидетельствует о меньшей интенсивности мелкомасштабных релаксационных процессов в ЭК, полученной в условиях всестороннего сжатия.

Влияние ВГД отчетливо проявляется и на формировании микроструктуры. Данные оптической микроскопии показали, что исследуемые ЭК до глубоких конверсий бесструктурны. ЭК-1, например, при $\alpha=88\%$ содержит лишь отдельные морфологические элементы различного уровня сложности: игольчатые образования (по-видимому, усадочные микротрещины), цепочки из игольчатых образований, беспорядочно расположенные глобулы размером 100–200 мкм, пебольшие ассоциаты из них и т. п. Дальнейшее увеличение α способствует гомогенизации структуры, глобулы занимают всю поверхность образца, а их размер с ростом α уменьшается. Полностью отверженный полимер характеризуется глобуллярной структурой со средним размером глобул 5–10 мкм. Каждая из таких глобул в свою очередь состоит из более мелких образований.

Сопоставление микроструктур ЭК, отверженных при атмосферном давлении и под ВГД, соответствующих одинаковым временам отверждения, показало, что в последнем случае процессы структурообразования проходят быстрее. При этом ВГД уменьшает размер структурных образований, толщину разделяющих их границ, делает структуру более однородной (рис. 5, табл. 1).

В настоящее время показано, что глобулы являются фундаментальными структурными элементами густосшитых полимеров [15]. Тем не менее нет единого мнения об их природе и размерах. С точки зрения одних авторов [17–19] это реально существующие образования, представляющие собой локальные скученности узлов сетки. По мнению других [20, 21], наблюдаемая структура объясняется наличием в полимере ближнего порядка, который замораживается при стекловании и отражает флуктуации плотности упаковки, сходные с флуктуациями, вызывающими образование

Таблица I

Влияние ВГД на характеристики микроструктуры полимеров

Полимер	Давление, МПа	Средний размер глобул, мкм	Содержание (%) групп глобул разных размеров, мкм										
			1–1,4	1,4–2	2–2,8	2,8–4	4–5,6	5,6–8	8–11,2	11,2–16	16–22,4	22,4–32	32–44,8
ЭК-1	0,1	5,6	—	0,2	0,4	16,4	41,7	30,8	6,8	3,4	0,2	—	—
	200	3,5	—	4,39	29,2	35,79	19,85	9,54	1,15	—	—	—	—
ЭК-2	0,1	9,8	—	—	0,9	6,2	11,33	20,28	24,06	28,63	7,75	0,6	0,2
	100	6,7	0,6	5,6	5,8	11,6	18,5	26,9	19,4	9,4	2,0	0,2	—
ЭК-3	0,1	6,0	0,8	5,98	11,35	16,14	16,14	21,31	20,42	6,77	1,20	0,2	—
	200	5,6	0,8	7,19	8,98	19,76	23,15	21,76	11,38	6,19	0,8	—	—

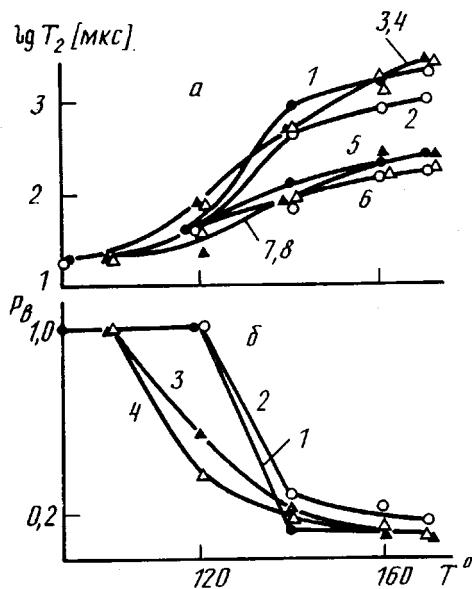


Рис. 6. Температурные зависимости времен ядерной магнитной поперечной релаксации T_{2b} (1–4), T_{2c} (5–8) (а) и населенности протонов P_b (б) для исходных образцов ЭК-4 (1, 5) и образцов, деформированных на 15 (2, 6), 30 (3, 7) и 40% (4, 8)

роевой структуры жидкости. Сравнение опубликованных результатов электронно-микроскопических исследований и результатов, полученных нами методом оптической микроскопии, показывает, что в обоих случаях при увеличении α имеет место тенденция к измельчению и гомогенизации структуры ЭК. Однако при больших увеличениях изменения в морфологии наблюдаются лишь на начальных этапах структурирования [22]. В то же время оптическая микроскопия указывает на то, что процессы перестройки структуры идут вплоть до полного отверждения ЭК. Вероятно, глобулы, наблюдаемые на электронно-микроскопическом уровне, имеют флюктуационную природу. Сходный характер воздействия ВГД на размеры глобул, наблюдаемых на электронно-микроскопическом [6] и оптическом уровнях, показывает наличие связи между этими структурными образованиями.

Известно [1–3], что всестороннее сжатие, создаваемое гидростатическим давлением, повышает пластичность материала и позволяет осуществлять большие разовые деформации без образования макро- или микротрещин. При этом можно ожидать, что на топологическом уровне параллельно будут протекать два основных процесса: механодеструкция полимерной сетки и ориентация ее элементов. На основании этих представлений были проведены эксперименты по гидроэкструзии отверженных образцов ЭК-4, показавшие, что при $\epsilon < 30\%$ экструдаты остаются прозрачными, трещины практически отсутствуют. С увеличением $\epsilon > 30\%$ происходит растрескивание отдельных участков, а при $\epsilon = 55\%$ экструдат разрушается как целое.

За изменениями топологической структуры, вызванными гидроэкструзией, наблюдали с помощью импульсного метода ЯМР, эффективность которого для этой цели показана в работе [9]. На рис. 6 представлено изменение молекулярной подвижности структурных фрагментов (характеризуемой временем T_2 ядерной магнитной поперечной релаксации) для подвижной (T_{2b}) и более жесткой (T_{2c}) кинетических фаз, а также изменение доли подвижных протонов (населенности P_b подвижной кинетической фазы) в зависимости от ϵ . Для анализа приведенных на рис. 6 данных используем методологию, изложенную в работе [9], согласно которой различия в кинетических свойствах фрагментов топологической структуры связываются с различиями в числе степеней свободы движения этих фрагментов. С этих позиций более подвижные протоны (характеризуются значениями T_{2b} и P_b) принадлежат межузловым цепям и дефектным фрагмен-

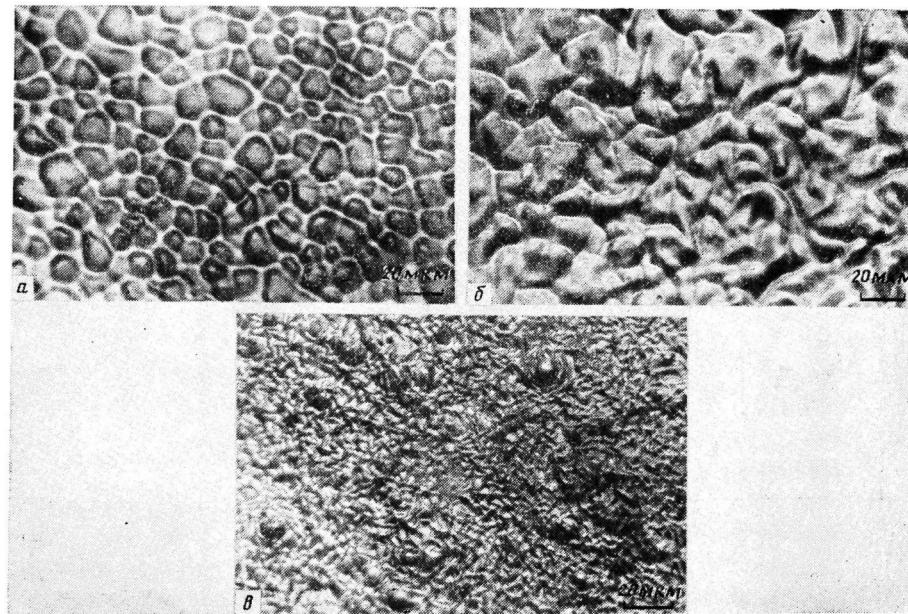


Рис. 7. Микроструктура исходных (а) и деформированных на 15 (б) и 50% (в) образцов ЭК-4

там сетки — трехфункциональным узлам Y_3 и ветвлением цепей. Менее подвижные протоны (характеризуются параметрами T_{2c} и $P_c = 1 - P_b$) относятся к тетрафункциональным узлам Y_4 . Характер иерархии этих фрагментов по мере убывания подвижности: межузловые цепи и ветвления — $Y_3 - Y_4$.

Как видно из рис. 6, при гидроэкструзии изменяется главным образом молекулярная подвижность более подвижных элементов структуры. При этом уменьшение T_{2b} (кривая 2) в случае $\varepsilon = 15\%$ по сравнению с исходным материалом может быть следствием протекания ориентационных процессов. Вследствие общего изменения молекулярной подвижности часть менее подвижных фрагментов переходит в относительно более подвижную кинетическую фазу, что проявляется в росте P_b при $T > 140^\circ$ (кривая 2).

При $\varepsilon \geq 30\%$ (кривые 3, 4) наблюдается рост T_{2b} и снижение P_b до первоначального уровня этих величин, что может рассматриваться как следствие преобладания процессов разупорядочения над ориентационными. Однако существенное снижение $T_{c, \text{нр}}$ свидетельствует в пользу того, что процессы разупорядочения сопровождаются механодеструкцией сетки, в первую очередь, узлов Y_3 и Y_4 .

Непосредственное наблюдение за структурными превращениями, происходящими под влиянием гидроэкструзии, выполнено методом оптической микроскопии. Морфология недеформированной ЭК-4 (рис. 7) качественно сходна с морфологией рассмотренных выше эпоксиполимеров. Изучение ее при больших увеличениях ($\times 1000$) показывает, что глобулы диаметром 10–20 мкм являются сложной морфологической ступенью и построены из более мелких элементов. Гидроэкструзия приводит к характерным изменениям в структуре полимера. Уже при $\varepsilon = 15\%$ четкие границы, разделявшие глобулы в исходном материале, исчезают. Дальнейшее повышение ε способствует измельчению рельефа, наблюдаемого на проравленной поверхности образцов, изгибу, смешанию и закручиванию структурных элементов, образованию структуры, напоминающей «вихревую» [23].

С ростом ε уменьшается микротвердость H_u (табл. 2). Возможными причинами этого могут быть отмеченные выше процессы разрушения сет-

Таблица 2

Влияние гидроэкструзии на микротвердость и плотность образцов ЭК-4

$\varepsilon, \%$	$H_{\mu}, \text{ МПа}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\varepsilon, \%$	$H_{\mu}, \text{ МПа}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
0	205	1,245	25	166	1,252
15	176	1,250	37	166	1,245
20	169	—	50	166	1,235

ки и более равномерное распределение рыхлой межглобулярной фазы. Указанные дефекты подавляют эффект упрочнения, возможный за счет развития процессов ориентации цепей густосетчатого полимера.

О параллельном протекании ориентационных процессов и механодеструкции свидетельствует и немонотонное изменение плотности ρ экструдатов (табл. 2): с ростом ε до 25% наблюдается увеличение ρ , при больших ε , когда структура ЭК-4 сильно разрыхляется, — снижение ρ . Разрушение сетки при гидроэкструзии начинается в первую очередь в периферийных зонах образца. Это хорошо заметно при $\varepsilon=15\%$, когда H_{μ} центральной части экструдата превосходит H_{μ} , измеряемую у края образца. Установленное распределение связано с характером напряженно-деформированного состояния материала в очаге деформации, когда из-за наличия трения заготовки о матрицу возникает неравномерное распределение деформации по сечению образца [23]. При больших ε отмеченные различия нивелируются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М., 1981. 232 с.
2. Береснев Б. И., Ениколопов Н. С., Цыганков С. А., Шишкова Н. В. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 4. С. 47.
3. Ениколопян Н. С., Береснев Б. И., Мясников Г. Д., Прут Э. В., Цыганков С. А., Крючков А. Н., Шишкова Н. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 368.
4. Ольховик О. Е., Бляхман Е. М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 36.
5. Озерковский Б. В., Плотников В. Д., Рошупкин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1816.
6. Грачев А. В., Киселев М. Р., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1197.
7. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе. Каталог/Под ред. Шологова И. М. Черкассы, 1989. 56 с.
8. Казан Г. Т., Мошинский Л. Я., Несоленая Л. Г., Марьина Д. Н., Романцевич М. К. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 1. С. 62.
9. Ланцов В. М., Пактер М. К. // Реакционноспособные олигомеры и материалы на их основе. Химический анализ и физико-химические исследования (методы, методики и рекомендации по их применению)/Под ред. Зайцева Ю. С., Пактера М. К. Черкассы, 1987. С. 75.
10. Koike Ts. // Нихон сэттэяку кёкайси. 1986. Т. 22. № 6. С. 292.
11. Коварский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
12. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 483.
13. Хозин В. Г., Мурафа А. В., Череватский А. М. // Механика композит. материалов. 1987. № 1. С. 130.
14. Flammerhein H. J., Klee J., Hörrhold H. H. // Macro'87: 31st IUPAC Macromolec. Symp. Merseburg, 1987. Abstrs Pap. Microsymp. 2, Microsymp. 3. S. I. P. 73.
15. Ирjak В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
16. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Сичкарь Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 627.
17. Куксенко В. С., Каракина М. И., Майорова Н. В., Прокофьев Т. А., Слуцкер А. И. // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 157.
18. Слуцкер А. И., Куксенко В. С. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 84.
19. Cuthrell R. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1968. V. 12. № 4. P. 955; № 6. P. 1263.
20. Лебедев В. П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
21. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердов Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М., 1982. 232 с.
22. Пактер М. К., Величко Ю. Н., Парамонов Ю. М., Резникова М. З., Заика А. А. // Синтез и исследование эпоксидных олигомеров и полимеров. М., 1979. С. 68.

23. Береснев Б. И., Езерский К. И., Трушин Е. В. Физические основы и практическое применение гидроэкструзии. М., 1981. 239 с.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР

Поступила в редакцию
12.07.89

Украинский научно-исследовательский
институт пластмасс

M. K. Pakter, V. A. Beloshenko, B. I. Beresnev, T. P. Zaika,
L. A. Abdurakhmanova, N. I. Bezai

INFLUENCE OF THE HYDROSTATIC TREATMENT
ON FORMATION OF STRUCTURAL ORGANIZATION
OF NARROW-MESHED EPOXY-POLYMERS

S u m m a r y

Influence of curing under high hydrostatic pressure and hydroextrusion on various levels of structural organization of narrow-meshed epoxide polymers has been studied. The pressure is shown to improve the packing of communicating chains, homogenization of microstructure is observed, the globules size is decreased. Hydroextrusion promotes the simultaneous development of organization and mechanical degradation processes, as a result the globular structure transforms into the «vortex» one.