

УДК 541.64 : 539.2 : 542.954

© 1990 г. Л. В. Дронова, А. В. Кокарева, Т. М. Карабасева,
Е. В. Давыдова, Н. М. Кабанов

**ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ
В ПОЛИЭПОКСИДАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
НАПОЛНИТЕЛЯ (γ -ОКИСИ ЖЕЛЕЗА)**

Изучено влияние площади контакта полимер – наполнитель S на параметры сетчатой структуры полимерной матрицы, термомеханические и прочностные свойства пленок. Пленки получали на основе эпоксидного олигомера ($M_n=3200$), отверженного при 200° фенолформальдегидным олигомером и гексаметоксиметилмеламином, из растворителя, параметр растворимости которого равен параметру растворимости эпоксиолигомера. Наполнитель (γ -окись железа) с удельной поверхностью $S_{N_2}=17 \text{ м}^2/\text{г}$ вводили в композицию в количестве от 4 до 60 вес.% (S от 0,68 до $10,2 \text{ м}^2/\text{г}$). Степень сетчатости пленок, определенная из изотерм сорбции CHCl_3 , и их прочность остаются практически неизменными при S до $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с незаполненной пленкой. С ростом S наблюдается увеличение густоты сетки полимерной матрицы и снижение прочности пленок на разрыв. Критическим для исследуемой системы является 60%-ное наполнение ($S=10,2 \text{ м}^2/\text{г}$), приводящее к загущению сетки более чем в 2 раза по сравнению с исходной пленкой, незавершенности релаксационных процессов и практически полной утрате прочности.

В ряде известных работ было показано, что в присутствии наполнителя формирование сетчатого полимера приводит либо к разрыхленной, либо к уплотненной структуре [1–4]. При этом может наблюдаться сложная зависимость свойств полимера от концентрации наполнителя особенно в случае высокой поверхностной энергии. В то же время для густосетчатых полимеров, к которым относятся полиеэпоксиды, нет еще достаточно четких закономерностей зависимости их структуры от количества адсорбционно-активного наполнителя [1, 4–6]. В связи с этим цель настоящей работы – изучение влияния различной площади контакта полимер – наполнитель на параметры сетчатой структуры полимерной матрицы и прочностные свойства пленочных эпоксидных композитов.

Объектом исследования служил эпоксиолигомер марки Э-05К с $M_n=3200$, эпоксидным числом 2,1% и содержанием гидроксильных групп 7,1%. Для отверждения эпоксиолигомера использовали фенолформальдегидный олигомер ФПФ-1 (25% от веса эпоксиолигомера) и гексаметоксиметилмеламин ГМ-3 (7% от веса эпоксиолигомера). Количество вводимых отвердителей и их соотношение было выбрано ранее [7]. Растворителем олигомеров служила смесь, состоящая из этилцеллюлозы (61%), циклогексанона (26%) и кислого (13%). В качестве наполнителя, который вводили в количестве от 4 до 60%, использовали γ -окись железа с игольчатой формой частиц и удельной поверхностью $S_{N_2}=17 \text{ м}^2/\text{г}$. Отличительной особенностью $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является исключительно высокая способность ее поверхности к межмолекулярным взаимодействиям с аминами, водой, спиртами и кетонами вплоть до хемосорбции некоторых из этих веществ [8–10]. Диспергирование γ -окиси железа проводили в растворе смеси олигомеров с использованием в качестве диспергирующих тел металлических шариков диаметром 8–10 мм. Отверждение пленок проводили при 200° в течение 60 мин. Катализатором отверждения служила *o*-фосфорная кислота (0,3% от веса олигомера). Толщина пленок составляла 70–80 мкм.

Изотермы сорбции хлороформа исследуемыми пленками измеряли в вакуумной установке типа весов Мак-Бена – Бакра [11] после предварительной откачки образцов до 10^{-5} мм рт. ст. при 25° . Чувствительность кварцевых пружин составляла 4 мг/мм. Очищенный и перегнанный хлороформ перед измерениями тщательно освобождали от газов. При расчете величин сорбции наполненными пленками учитывали только вес полимера.

О густоте сетки судили по величине M_c (среднечисленной ММ отрезка цепи между узлами спивки). Для этого обратимую часть изотермы сорбции хлороформа обрабатывали по видоизмененному уравнению Флори – Ренера [12, 13].

Кривые течения дисперсий γ -окиси железа в растворе смеси эпоксиолигомера, ФПФ-1 и ГМ-3 измеряли на реовискозиметре «Реотест-2» фирмы MLM (ГДР) в интервале скоростей от 0,5 до 437,4 с^{-1} при 25°.

Для изучения термомеханических свойств исследуемых пленок использовали методику работы [14]. При этом скорость нагревания равна 3 К/мин и нагрузка 2,5 МПа. Для ненаполненной пленки нагрузка составляла 0,5 МПа.

Прочность пленок на разрыв определяли на динамометре фирмы «Инстрон», модель 1122 (Англия) при комнатной температуре со скоростью деформации 2 мм/мин при базе 10 мм.

Изучение реологических свойств дисперсий показало, что введение в раствор смеси олигомеров γ -окиси железа оказывает заметное структурирующее влияние, приводя к повышению вязкости композиции (рис. 1). Предельное напряжение сдвига при введении 10% наполнителя возрастает от 0,07 до 7,4 Па. С увеличением концентрации наполнителя наблюдается дальнейший рост этих показателей, что наиболее заметно для дисперсий с содержанием γ -окиси железа в количестве 50 и 60% (предельное напряжение сдвига для этих дисперсий составляет 20,9 и 43,5 Па).

Отличительной особенностью дисперсий с концентрацией наполнителя 10–30% является наличие площадки постоянной вязкости в области высоких скоростей сдвига (рис. 1), появление которой можно объяснить влиянием олигомеров на структурно-механические свойства дисперсий, так как растворы олигомеров ведут себя в этой области скоростей сдвига как ньютоновские жидкости. С увеличением содержания наполнителя (соответственно и площади контакта полимер – наполнитель S от 6,8 до 10,2 $\text{м}^2/\text{г}$) участок ньютоновского течения исчезает и вязкость во всей области изученных скоростей сдвига падает с увеличением D , что обычно наблюдается при значительном влиянии частиц наполнителя на структурно-механические свойства полимерных композиций [15, 16].

При изучении деформационных свойств сшитых пленок (ненаполненной и наполненных) в условиях повышенных температур обнаруживается аналогичная картина, описанная выше для дисперсий: введение наполнителя резко снижает деформируемость наполненных пленок по сравнению с ненаполненной (рис. 2). При этом подвижность структурных элементов полимерной матрицы ограничивается настолько, что для получения достаточно четких структурных переходов в наполненных пленках нужно увеличить деформирующее напряжение в 5 раз по сравнению с ненаполненной пленкой. Существенное изменение подвижности макропепей с заметным снижением деформируемости и уширением области перехода пленок в высокоэластическое состояние наблюдали при введении 40–50% γ -окиси железа, а дальнейшее увеличение содержания $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до 60% настолько повышает жесткость композиции, что подвижность структурных элементов полимерной матрицы не реализуется в выбранных условиях эксперимента (рис. 2, кривая 8).

Различия свойств наполненных и ненаполненных полимерных материалов обычно объясняют влиянием граничных слоев [1–3], для оценки вклада которых в эффективную структуру полимерной матрицы исследуемых пленок в настоящей работе использовали сорбционный метод, весьма чувствительный к изменению структуры сетки как наполненных, так и ненаполненных полимеров [17, 18]. Из рис. 3 видно, что введение 10% γ -окиси железа не вносит существенных изменений в сорбционные свойства полимерной матрицы. Вид изотермы сорбции этой пленкой практически не отличается от ненаполненной. Однако можно заметить, что для наполненных пленок происходит некоторый сдвиг характерных структурных переходов в область более высоких значений относительных давлений p/p_0 . Переход в высокоэластическое состояние соответствует скачок на изотерме сорбции, сопровождающийся резким увеличением поглощения сорбата. Обратному процессу – ограничению подвижности макропепей при десорбции – соответствует начало резкого отхода десорбционной ветви изотермы от сорбционной и, вследствие этого, появление широкого гистерезиса.

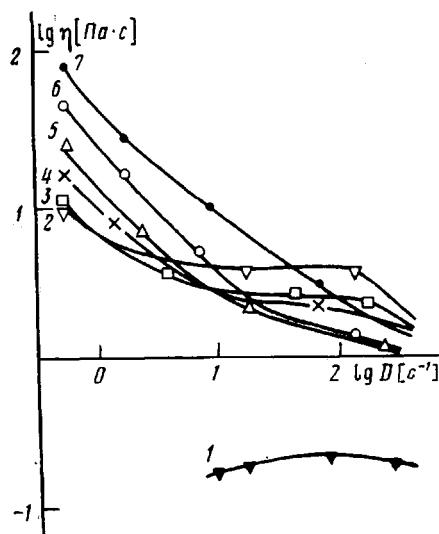


Рис. 1

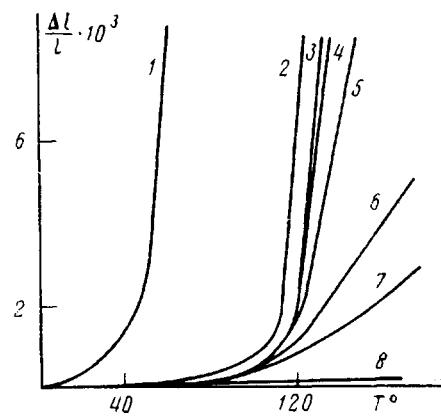


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости η от скорости сдвига D для раствора смеси олигомеров (35%-ной концентрации) (1) и дисперсий, содержащих 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 60% γ -окиси железа (7)

Рис. 2. Термомеханические кривые ненаполненной (1) и наполненных γ -окисью железа эпоксидных пленок (2–8). Содержание наполнителя: 4 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6), 50 (7) и 60% (8). Удельное напряжение 0,5 МПа для ненаполненной и 2,5 МПа для наполненных пленок

Как следует из рис. 3, вкладом адсорбционной способности γ -окиси железа в общую сорбционную емкость наполненной пленки можно пренебречь вследствие его незначительности. Обработка изотерм сорбции CHCl_3 ненаполненной пленкой и пленкой, содержащей 10% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, показала, что структурные параметры этих пленок близки (таблица), т. е. введение 10% γ -окиси железа не вносит заметных изменений в структуру полимерной матрицы очевидно из-за недостаточно большой протяженности поверхности раздела полимер — наполнитель ($1,5 \text{ m}^2$), на которой формируется граничный слой. Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемое резкое снижение деформируемости этой пленки по сравнению с ненаполненной не является в данном случае следствием повышения степени сетчатости полимерной матрицы.

Повышение степени наполнения исследуемой эпоксидной композиции до 20% также не влияет на характер сорбции CHCl_3 , так как вид изотермы сорбции этой пленкой аналогичен двум другим, рассмотренным выше (рис. 3, а–в). Однако наблюдается некоторое снижение поглощения хлороформа и величина M_c становится равной 170 (таблица). Наблюданное затущение сетки полимерной матрицы можно объяснить вкладом структуры граничного слоя, который уже довольно заметен при $S=3,4 \text{ m}^2/\text{г}$.

Дальнейшее увеличение содержания наполнителя в пленке до 30–60% приводит к еще более существенному повышению степени сетчатости полимерной матрицы (таблица) и, следовательно, к ограничению подвижности макроцепей. В результате в указанных пленках возникает незавершенность релаксационных процессов. Об этом свидетельствует наличие десорбционного гистерезиса в области высоких значений p/p_s , т. е. в той области, когда пленка находится в высокоэластическом состоянии (рис. 3, г–е). Для ненаполненной пленки и для пленок с содержанием 10–20% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гистерезиса в данной области p/p_s не наблюдается (рис. 3, а–в). В течение первого цикла сорбции — десорбции CHCl_3 для пленок, содержащих 30 и 50% γ -окиси железа, релаксационные процессы завершаются. Это следует из отсутствия гистерезиса на изотерме второй серии измерений сорбции хлороформа этими пленками. В отличие от указанных композиций для релаксации внутренних напряжений в пленке, содержащей

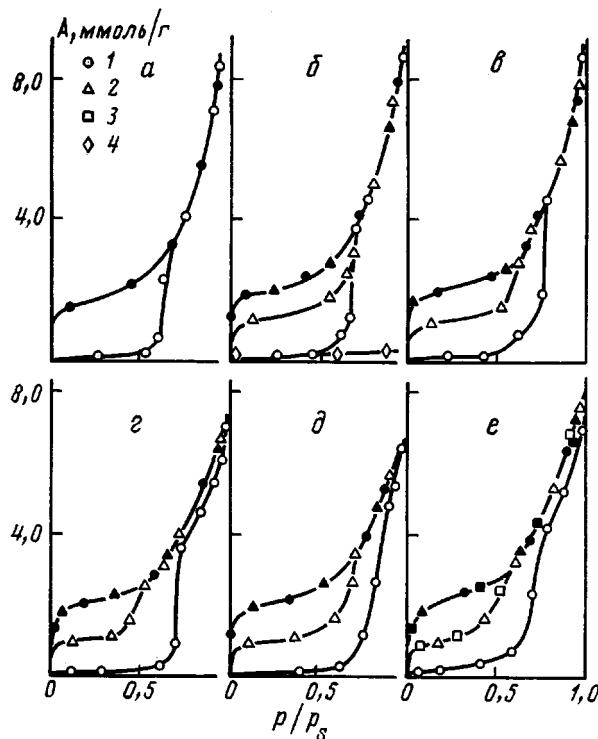


Рис. 3. Изотермы сорбции хлороформа при 25° ненаполненной (а) и наполненными γ -окисью железа эпоксидными пленками (б–е). Содержание наполнителя 10 (б), 20 (в), 30 (г), 50 (д) и 60% (е). Кривые 1–3 соответствуют сериям измерений циклов сорбции – десорбции хлороформа. 4 – изотерма адсорбции хлороформа на γ -окиси железа. Темные точки – десорбция

60% наполнителя, необходимо проведение двух циклов сорбции – десорбции хлороформа (рис. 3, е). В этой системе гистерезис отсутствует только на изотерме третьей серии измерений сорбции CHCl_3 .

В соответствии с наблюдаемой закономерностью повышения степени сетчатости полимерной матрицы в исследуемых эпоксидных системах с увеличением содержания $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно было бы ожидать более низкой величины M_c при 60%-ном наполнении по сравнению с предыдущими пленками. Однако, напротив, наблюдается некоторое повышение сорбции и увеличение M_c (рис. 3, е; таблица). Тенденция к снижению степени сетчатости может быть вызвана тем, что при увеличении площади контакта полимер – наполнитель все большее число макромолекул вовлекается во взаимодействие с γ -окисью железа, которая обладает чрезвычайно высоким адсорбционным потенциалом [8–10]. В то же время развитие этого процесса препятствует образованию межмакромолекулярных сшивок.

В условиях формирования наполненных полиэпоксидов, содержащих 50% γ -окиси железа, из термодинамически «плохого» растворителя, не наблюдали ни загущения сетки полимерной матрицы, ни появления релаксационного гистерезиса на изотерме сорбции хлороформа [17]. Растворитель, используемый при получении пленок, исследуемых в данной работе, напротив, обладает близким сродством к эпоксиолигомеру [17].

Из литературных данных известно различное влияние наполнителя на прочностные свойства полимеров, повышающее или снижающее этот показатель [1]. В исследуемой композиции при содержании γ -окиси железа до 20% прочность наполненных пленок аналогична ненаполненной (таблица). Когда вклад граничных слоев в структуру полимерной матрицы становится уже заметным (наполнение >20%) прочность пленок снижается. Прочность пленок падает вдвое при введении 50% γ -окиси железа, а при наполнении 60%, когда резко снижается подвижность макро-

Характеристика полиэпоксидных пленок

Содержание наполнителя, вес. %	S , м ² /г	h , мкм	M_c	σ , МПа	E , ГПа
—	—	—	250	76	1,8
4	0,68	1,4	—	74	2,1
10	1,50	0,59	260	73	2,2
20	3,40	0,23	170	76	2,4
30	5,10	0,13	110	57	2,6
40	6,80	0,09	—	43	3,0
50	8,50	0,06	100	20	3,4
60	10,20	0,04	130	—	—

цепей в полимерной матрице, пленка теряет прочностные свойства вплоть до ее разрушения. Зависимость модуля упругости эпоксидной композиции от содержания наполнителя (интервал наполнения 0–60%) носит линейный характер (таблица). Наблюдаемое возрастание модуля упругости при увеличении содержания наполнителя в эпоксидной пленке, очевидно, является следствием повышения степени сетчатости полимерной матрицы за счет образования межмакромолекулярных сшивок.

Таким образом, сравнительные исследования структуры и физико-механических свойств ненаполненной эпоксидной пленки и пленок, содержащих различное количество γ -окиси железа (от 4 до 60%) показали, что структурные изменения, происходящие в композициях, определяются вкладом граничных слоев в структуру полимерной матрицы, влияние которых усиливается при увеличении S . В условиях получения пленок из термодинамически «хорошего» растворителя для этой системы олигомеров у поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуется более густая сетка, чем в полимерной матрице.

Для формальной оценки вклада граничных слоев в структуру полимерной матрицы был использован такой параметр, как толщина полимерной прослойки с включенным в нее граничным слоем, приходящаяся на одну частицу наполнителя h . Величину h рассчитывали исходя из содержания полимера и наполнителя в 1 г пленки, плотности полимера и удельной поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Результаты расчета приведены в таблице, из которой видно, что коренное изменение свойств полиэпоксидов, наполненных γ -окисью железа, выражющееся в значительном загущении сетки полимерной матрицы, незавершенности релаксационных процессов и потере прочностных свойств, происходит при $h=0,04$ мкм, т. е. 60%-ное наполнение является для этой системы критическим, а 50%-ное наполнение ($h=0,06$ мкм) находится в предкритической области. Очевидно толщина полимерной прослойки при $S=10,2$ м²/г приближается или становится соизмеримой с толщиной граничного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю. С. // Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
- Мэнсон Дж., Сперлинг Л. // Полимерные смеси и композиты. М., 1979. 440 с.
- Промышленные полимерные композиционные материалы/Под ред. Ричардсона М. М., 1980. 472 с.
- Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
- Старцев О. В., Вапилов Ю. И., Перепечко И. И., Кобец Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1842.
- Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердов Ю. В. // Эпоксидные полимеры и композиции. М., 1982. 232 с.
- Дронова Л. В., Смехов Ф. М., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М., Карасева Т. М., Коркарева А. В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 3. С. 27.
- Sappok R. // J. Oil Chem. Ass. 1978. № 8. Р. 299.
- Batis H., Vergnon P. // Soc. Chim. de France. Paris Bull. 1983. V. 1. № 9/10. Р. 236.
- Мамаева И. А., Дронова Л. В., Давыдова Е. В., Карасева Т. М., Кабанов Н. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1987. № 5. С. 33.
- Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М., 1973. 447 с.
- Flory P. J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. Р. 521.
- Rogers C., Stannett V., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 9. Р. 1406.

14. Рубинштейн В. М., Шалыгин Г. Ф. // Завод. лаб. 1983. № 8, В. 86.
15. Ребиндер П. А. // Физико-химическая механика. М., 1966. С. 3.
16. Ван Оуэн Х. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М., 1981. С. 337.
17. Дронова Л. В., Кокарева А. В., Карапсева Т. М., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1486.
18. Мамаева И. А., Дронова Л. В., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М. // Химия и технология прогрессивных лакокрасочных материалов. М., 1987. С. 52.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию:
03.07.89

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

**FORMATION OF THE NETWORK STRUCTURE IN POLYEPOXIDES
WITH VARIOUS CONTENT OF A FILLER (IRON γ -OXIDE)**

S u m m a r y

Influence of the value of the contact area between a polymer and a filler S on parameters of the network structure of the polymer matrix, thermomechanical and strength properties of films has been studied. Films were obtained on the basis of epoxide oligomer ($M_n=3200$) cured at 200° with phenol-formaldehyde oligomer and hexamethoxy-methylmelamine from the solvent having the solubility parameter practically equal to that of epoxyoligomer. The filler (iron γ -oxide) having the specific surface $S_{N_2}=17\text{m}^2/\text{g}$ was introduced into the composition in amount being equal to 4-60 weight % ($S=0.68-10.2\text{ m}^2/\text{g}$). The degree of crosslinking of films found from the sorption isotherms for CHCl_3 and their strength were practically constant for S up to $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ and the same as for the unfilled film. Increase of S was accompanied by increase of the degree of crosslinking of a polymer matrix and decrease of tensile strength of films. The 60% filling was critical for the system under study ($S=10.2\text{ m}^2/\text{g}$) resulting in two-fold stiffening of a network comparing with the initial film, uncompleting of relaxational processes and practically complete lack of strength.