

УДК 541.64:539.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ПОЛИЭТИЛЕН-ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА

© 1994 г. И. И. Перепечко, В. А. Данилов

*Московская государственная академия автомобильного и тракторного машиностроения  
105839 Москва, Б. Семеновская, 38*

Поступила в редакцию 19.10.93 г.

Изучено взаимодействие компонентов при вязкоупругом поведении взаимопроникающих сеток полиэтилен-эпоксидная смола. Показано, что вклад взаимодействия в упругие свойства сеток зависит от агрегатного состояния компонентов в системе. Для расчета этого вклада предложено рассматривать плотность спектра времен запаздывания бинарной полимерной системы в виде трех слагаемых, одно из которых, учитывающее это взаимодействие, является добавкой к сумме плотностей времен запаздывания исходных компонентов. Показано, что расчетные зависимости, полученные с учетом взаимодействия между компонентами, удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости модуля взаимопроникающих сеток от их состава.

Для смесей двух полимеров в ряде случаев наблюдается выход значений вязкоупругих параметров (модуля, вязкости) за пределы, ограниченные свойствами исходных компонентов. Это имеет место как для совместимых [1, 2], так и для несовместимых [3] систем. Одной из причин такого поведения вязкоупругих параметров смеси полимеров является взаимодействие компонентов в системе.

Для учета влияния взаимодействия между компонентами в смеси двух полимеров в работе [4] предложено рассматривать плотность спектра времен запаздывания в виде некоторой суперпозиции

$$L(\tau) = (1 - \Phi)L_1(\tau) + \Phi L_2(\tau) + zL_3(\tau), \quad (1)$$

### Некоторые характеристики исследуемых ВПС

Образец, №	Содержание ЭС, Ф	Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	Размер кристаллитов, Å	Степень кристалличности, %	M <sub>c</sub> , г/моль
1	0 (ПЭ)	0.912	120	23	4000
2	0.1	0.933	125	17	-
3	0.2	0.933	125	16	-
4	0.3	0.952	120	14	-
5	0.5	0.972	145	12	-
6	1 (ЭС)	1.22	-	-	480

где  $L_1(\tau), L_2(\tau)$  – плотности спектров времен запаздывания исходных компонентов;  $L_3(\tau)$  – вклад в плотность спектра времен запаздывания, обусловленный взаимодействием компонентов;  $\Phi$  – безразмерная концентрация второго компонента;  $z$  – некоторая функция, зависящая от содержания компонентов и предельной концентрации, при которой компоненты совместимы.

Добавка к сумме плотностей времен запаздывания исходных компонентов в смеси полимеров, которая может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от знака  $z$ , обусловлена разными причинами. Она может быть связана с изменением надмолекулярной организации исходных компонентов на границе раздела фаз, что приводит к изменению молекулярной подвижности, свободного объема исходных компонентов в приграничной области [5]. Она может быть также связана с образованием новых кинетических элементов за счет взаимопроникания несовместимых компонентов на границе раздела фаз с образованием термодинамически неравновесного, но кинетически стабильного межфазного слоя [6]. Появление третьего слагаемого в выражении (1) может быть связано также с образованием межфазного слоя вследствие сегментальной растворимости исходных компонентов [7], а также с образованием третьей фазы для совместимых компонентов [8].

Учитывая, что динамический модуль упругости может быть представлен в виде

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_0} + \frac{L(\tau)d\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2)$$

и подставляя сюда уравнение (1), для динамического модуля упругости двухкомпонентной полимерной системы можно получить выражение

$$\frac{1}{E_{\text{см}}} = (1 - \Phi) \frac{1}{E_1} + \Phi \frac{1}{E_2} + z \frac{1}{E_3}, \quad (3)$$

где  $E_1, E_2$  – динамические модули упругости исходных компонентов,  $E_3$  – вклад в величину динамического модуля упругости смеси, обусловленный взаимодействием компонентов.

Анализ выражения (3) позволяет объяснить ряд аномальных явлений вязкоупругого поведения, которые наблюдаются в полимер-полимерных системах и связаны с влиянием взаимодействия компонентов в данных системах. Покажем это на примере одновременных взаимопроникающих сеток (ВПС) ПЭ-эпоксидная смола.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве одного из исходных компонентов использовали ПЭНП ( $\rho = 0.912 \text{ г}/\text{см}^3$ ), сшивку которого осуществляли введением перекиси дикумила. Другим компонентом была эпоксидная смола (ЭС) ЭД-20, сшивку которой проводили с помощью малеинового ангидрида. ВПС готовили следующим образом. ПЭ в виде порошка смешивали с ЭС и малеиновым ангидридом, взятым в стехиометрическом соотношении с ЭС. К данной смеси добавляли перекись дикумила. После предварительного перемешивания смесь вальцевали при  $120^\circ\text{C}$  в течение 15 мин до получения однородного состава, из которого потом прессовали образцы толщиной 1 мм при температуре  $150^\circ\text{C}$  и давлении 3.5 МПа. Затем производили термообработку при  $150^\circ\text{C}$  в течение 24 ч для завершения процесса отверждения ЭС.

Сведения о составе, плотности, степени кристалличности исследуемых ВПС приведены в таблице, которая содержит также данные о ММ между узлами поперечных сшивок  $M_c$  исходных компонентов, полученные из соотношения

$$E_0 = 3 \frac{\rho}{M_c} RT, \quad (4)$$

где  $E_0$  – модуль Юнга в области плато высокозластичности.

Исследования проводили методом вынужденных резонансных колебаний консольно-закрепленного образца в интервале 77–500 К. В процессе измерения определяли динамический модуль Юнга  $E'$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$ . Погрешности определения  $E'$  и  $\tan \delta$  составляли соответственно 2 и 4%.

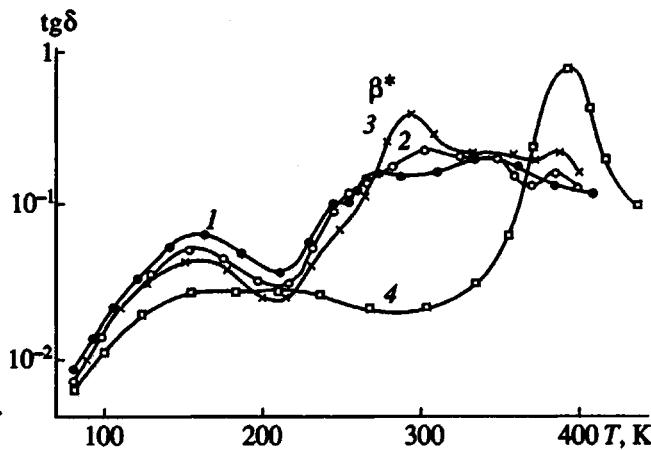


Рис. 1. Температурные зависимости  $\tan \delta$  для образцов 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 6 (4).

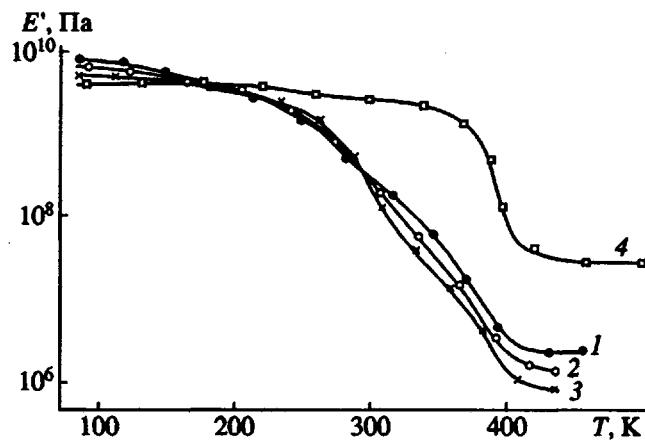


Рис. 2. Температурные зависимости  $E'$  для образцов 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 6 (4).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные ВПС представляют собой несовместимые системы, в которых ЭС выделяется в виде отдельных, не связанных между собой областей [6]. Взаимопроникновение компонентов осуществляется на границе раздела фаз, причем в межфазной области образуются новые кинетические элементы. Это приводит к появлению нового пика механических потерь  $\beta^*$  в образцах ВПС, который отсутствовал в исходных компонентах (рис. 1).

На рис. 2 представлены температурные зависимости динамического модуля Юнга исходных полимеров и образцов ВПС с различным содержанием компонентов. Анализ этого рисунка показывает, что условно можно выделить три области температур, в которых зависимости  $E'$  от содержания компонентов принципиально

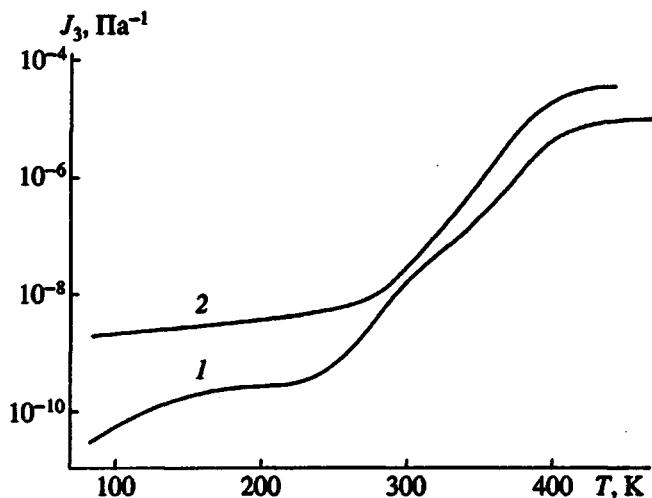


Рис. 3. Температурные зависимости параметра  $J_3 = 1/E_3$ : 1 –  $\Phi = 0.2, 0.3$  и  $0.5$ ; 2 –  $\Phi = 0.1$ .

отличаются. Так, в области низких температур (80 - 145 К) значения модулей исходных компонентов близки друг другу, а модули ВПС расположены между модулями исходных компонентов. В промежуточной области температур (145 - 290 К) наиболее низкий модуль имеет ПЭ, наиболее высокий – ЭС. Значения модулей ВПС находятся между модулями исходных компонентов, причем при увеличении содержания высокомодульного компонента величина модуля ВПС возрастает. И, наконец, в области температур выше 290 К наиболее высокие значения имеют модули упругости исходных компонентов. Самое низкое значение модуля упругости имеет образец ВПС с одинаковым содержанием компонентов ( $\Phi = 0.5$ ). При повышении в системе содержания высокомодульного компонента, модуль системы уменьшается.

Таким образом, в этом интервале температур наблюдается выход значений модуля ВПС за пределы, ограниченные свойствами исходных компонентов, что не в состоянии предсказать ни одна из теорий, которая не учитывает взаимодействия между компонентами. Между тем, анализ выражения (4) показывает, что при отсутствии совместимости ( $z > 0$ ) и при большой разнице в значениях модулей исходных компонентов ( $E_2 \gg E_1$ ) вклад члена  $\Phi/E_2$  в общую величину  $1/E_{\text{см}}$  окажется мал и величина  $1/E_{\text{см}}$  будет определяться в основном первым и третьим слагаемым. Повышение содержания второго компонента способствует увеличению третьего слагаемого в выражении (4); это может привести к тому, что модуль смеси  $E_{\text{см}}$  будет меньше модулей исходных компонентов.

Для количественной оценки взаимодействия компонентов нами были рассчитаны значения ве-

личины  $J_3 = 1/E_3$  для всех образцов ВПС в исследованном интервале температур. Предполагалось, что компоненты несовместимы во всем интервале концентраций. Оказалось, что для большинства образцов (в частности при  $\Phi = 0.2, 0.3$  и  $0.5$ ) температурные зависимости  $J_3 = f(T)$  совпадают между собой и имеют вид, приведенный на рис. 3 (кривая 1). Видно, что значения  $J_3$  при низких температурах имеют малую величину (при  $T = 80$  К  $J_3 = 2.6 \times 10^{-11}$  Па $^{-1}$ ). В области температур, в которой оба компонента находятся в стеклообразном состоянии, взаимодействие между ними мало и свойства ВПС определяются главным образом свойствами исходных компонентов. При повышении температуры зависимость  $J_3 = f(T)$  становится более резкой, достигает максимальной величины и выходит на плато в области температур, в которой оба компонента находятся в высокоэластическом состоянии (при  $T = 440$  К  $J_3 = 6.49 \times 10^{-6}$  Па $^{-1}$  или  $E_3 = 1.54 \times 10^5$  Па). Такое поведение зависимости  $J_3 = f(T)$  в области высоких температур свидетельствует об увеличении взаимодействия, связанного с отталкиванием несовместимых компонентов в системе.

Действительно, надмолекулярная организация исследованных ВПС представляет собой матрицу ПЭ, в которую внедрены области, состоящие только из ЭС. Взаимопроникновение компонентов осуществляется на надмолекулярном уровне на границе раздела фаз. Очевидно, что взаимодействие между компонентами происходит в межфазном слое в области взаимопроникновения сеток ПЭ и ЭС. При низких температурах, когда оба компонента находятся в стеклообразном состоянии и подвижность макромолекул мала, это взаимодействие слабое. В промежуточной области температур, в которой наблюдается монотонное возрастание модуля ВПС в зависимости от содержания ЭС, последняя находится в стеклообразном состоянии, а для ПЭ характерно наличие интенсивного релаксационного процесса, связанного со стеклованием аморфных областей. Так как в процессе стеклования движется крупномасштабная единица, состоящая из нескольких сегментов, интенсивное движение таких кинетических единиц вблизи жестких цепей ЭС позволяет цепям ПЭ не только близко подходить к макромолекулам ЭС, но и вовлекать их в движение. Это приводит к увеличению взаимодействия между компонентами в межфазном слое в данной области температур, что проявляется в появлении нового пика механических потерь  $\beta^*$  (рис. 1) и монотонном увеличении модуля с повышением содержания ЭС. При высоких температурах, когда оба компонента находятся в высокоэластическом состоянии, макромолекулы обоих полимеров обладают большой гибкостью и вследствие несовместимости стараются уда-

литься друг от друга. Однако увеличение взаимодействия, связанного с расслоением компонентов в межфазном слое, не приводит к разрушению образца как целого вследствие кинетических ограничений, а уменьшает модуль полимер-полимерной системы, несмотря на то что вводимый компонент является более высокомодульным.

На рис. 3 приведена также зависимость  $J_3 = f(T)$  для образца ВПС с малым содержанием ЭС (кривая 2), которая отличается от аналогичных зависимостей для образцов ВПС с большим содержанием ЭС тем, что имеет большую величину  $J_3$  во всем интервале температур. Это объясняется тем, что образец ВПС с малым содержанием ЭС имеет несколько отличную надмолекулярную организацию. В таком случае концентрация ЭС в образцах мала, чтобы могли образоваться сегрегированные области, состоящие только из нее. По-видимому, в данном случае вся ЭС расходуется на образование структуры, характерной для межфазного слоя. Это приводит к более высоким значениям величины  $J_3$  и более низким значениям модуля упругости ВПС с малым содержанием ЭС. Если в первом случае с матрицей ПЭ взаимодействуют большие сегрегированные области ЭС через промежуточный слой, то в последнем с матрицей ПЭ взаимодействуют отдельные цепи ЭС.

На рис. 4 представлены зависимости модулей упругости ВПС от содержания компонентов при 90, 273 и 420 К. На этом же рисунке приведены расчетные зависимости  $E_r = f(\Phi)$ , полученные в соответствии с выражением

$$\frac{1}{E_r} = (1 - \Phi) \frac{1}{E_1} + \Phi \frac{1}{E_2}, \quad (5)$$

не учитывающим взаимодействия между компонентами (сплошные кривые), и уравнением (4) с учетом этого взаимодействия (штриховые кривые). Заметим, что выражение (5) представляет нижнюю границу изменения модуля полимерной системы, выведенное Полом для фаз произвольной формы. Все широко известные теоретические зависимости, полученные как методами самосогласования и вариационных принципов (например, уравнения Кернера, Будянски, Хашин-Штирикмана и другие), так и на основе механических моделей (например, модель Такаянаги), предсказывают такие зависимости модуля от содержания компонентов, которые лежат по крайней мере не ниже, чем рассчитанные с помощью уравнения (5).

Анализ рис. 4 показывает, что если при низких температурах экспериментальные значения модуля упругости более или менее удовлетворительно (за исключением образца с  $\Phi = 0.1$ ) укладываются на расчетную зависимость, которая не учитывает взаимодействия между компонентами

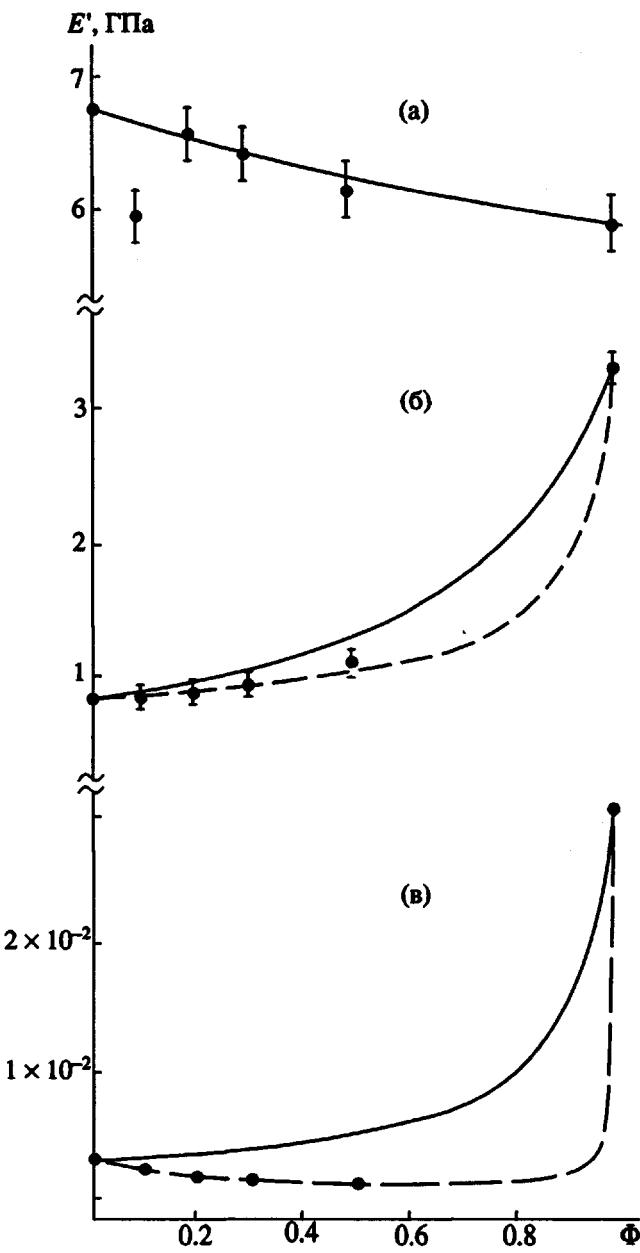


Рис. 4. Зависимость  $E$  от содержания ЭД в ВПС при 90 (а), 273 (б) и 420 К (в).

(рис. 4а), то при более высоких температурах неучет взаимодействия приводит не только к количественному, но и качественному расхождению экспериментальных результатов с теоретическими (рис. 4б, 4в). Однако анализ тех же рисунков показывает, что экспериментальные результаты довольно хорошо совпадают с кривыми, которые рассчитаны с учетом взаимодействия компонентов.

Таким образом, учет взаимодействия между компонентами позволяет не только качественно, но и количественно описать вязкоупругие свойства полимер-полимерной системы. Величины  $J_3$  или  $E_3$  могут быть использованы как количест-

венные критерии взаимодействия компонентов в бинарных полимерных системах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kleiner L.W., Karasz F.E., MacKnight W.J. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. № 7. P. 519.
2. Mondragon I., Nazabal I. // Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. № 3. P. 178.
3. Перепечко И.И., Текутьева З.Е. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 3. С. 668.
4. Перепечко И.И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 147.
5. Перепечко И.И., Данилов В.А., Макушкин А.П. // Механика композит. материалов. 1987. № 1. С. 119.
6. Перепечко И.И., Данилов В.А., Гольдман А.Я., Бляхман Е.М., Кудрявцева Л.Т. // Композиционные полимерные материалы. 1988. Т. 37. С. 29.
7. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
8. Takaynagi M., Harima H., Iwata J. // Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ. 1963. V. 23. № 1. P. 13.

## The Interactions of Components in Polyethylene-Epoxy Resin Interpenetrating Networks

I. I. Perepechko and V. A. Danilov

*Moscow State Academy of Automobile and Tractor Engineering,  
Bol'shaya Semenovskaya 38, Moscow, 105839 Russia*

**Abstract** – The interactions between components have been studied in the course of viscoelastic deformation of the polyethylene–epoxy resin interpenetrating networks. The contribution of interactions into elastic characteristics of interpenetrating network is shown to depend upon phase state of the constituents of the system. It is proposed to calculate this contribution by representing the spectrum of relaxation times in terms of the sum of three components, the term associated with the interaction of components being added to the sum of the spectra of relaxation times of individual constituents. It is shown that with due allowance for interactions between the components, the calculated dependences reasonably fit the experimental dependences of the moduli of interpenetrating networks upon their composition.