

УДК 541.64:536.7:542.954

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2005 г. С. И. Казаков, М. Л. Кербер, И. Ю. Горбунова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 21.10.2004 г.
Принята в печать 05.04.2005 г.

Изучено влияние термопластичных полимерных модификаторов на свойства композиции на основе ЭД-20 и дициандиамида. С помощью методов, регистрирующих вязкость в процессе отверждения, можно зафиксировать момент начала фазового разделения модифицированных систем. Показана взаимосвязь между степенью химического взаимодействия в системе полимер–олигомер, параметрами фазового разделения и теплостойкостью отверженной композиции.

Одно из направлений в модификации эпоксидов – введение в них термопластичных полимеров, способных упрочнять отверженные композиции. В отличие от олигомерных и каучуковых добавок термопластиы позволяют повысить ударные характеристики эпоксидных композиционных материалов или kleевых систем без значительного уменьшения теплостойкости. В качестве термопластичных модификаторов можно использовать теплостойкие полимеры, такие как полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид, поликарбонат. В зависимости от назначения и требуемых прочностных свойств содержание полимерного модификатора может доходить до 50 мас.ч.

Однако вследствие неполного отверждения и частичной пластификации эпоксидной матрицы полимером может происходить понижение температуры стеклования, что является негативным фактором в композициях, рассчитанных на эксплуатацию при повышенных температурах. Поэтому необходимо правильно подбирать и регулировать условия отверждения систем, особенно при повышенном содержании термопластичного модификатора.

Цель настоящей работы – изучение влияния некоторых термопластичных модификаторов и условий отверждения на процесс образования сетчатого полимера и характеристики отверженных композиций.

E-mail: kerber@muctr.edu.ru (Горбунова Ирина Юрьевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве эпоксидного олигомера использовали промышленную смолу ЭД-20. Отвердитель – дициандиамид (ДЦДА) вводили в количестве 10 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы, что близко к эквивалентному соотношению функциональных групп олигомера и отвердителя.

Использовали термостойкие термопластичные полимеры поликарбонат марки Macrolon 2800 (“Bayer”) $M_w = 3 \times 10^4$, $T_c = 165^\circ\text{C}$; полисульфон марки Ultrason S 2010 (BASF) $M_w = 3.5 \times 10^4$, $T_c = 183^\circ\text{C}$; полиэфиримид марки Ultem 100 (“General Electric”) $M_w = 3.7 \times 10^4$, $T_c = 215^\circ\text{C}$.

Модификаторы смешивали с эпоксидным олигомером при 150°C (полиэфиримид), и 130°C (полисульфон, поликарбонат) без применения растворителей. Дициандиамид, предварительно просушенный и размолотый в бисерной мельнице, смешивали с модифицированным олигомером при 50 – 80°C .

Методы исследования

Вязкость отверждаемых модифицированных композиций оценивали методом ротационной вискозиметрии с системой конус–плоскость на вискозиметре “Реотест 2.1”. Истинное время гелеобразования t^* определяли экстраполяцией к нулю временной зависимости отношения η_0/η в

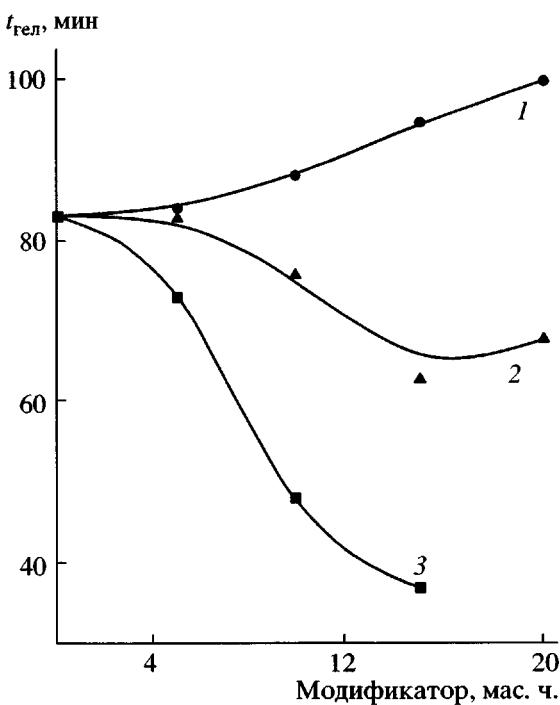


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования при 150°C от содержания полисульфона (1), ПЭИ (2) и ПК (3).

области резкого роста вязкости, как это было предложено в работе [1].

Тепловой эффект химической реакции измеряли на дифференциальном калориметре "Mettler DSC 20". Масса микрообразца 7–8 мг. Степень отверждения композиции оценивали по отношению теплового эффекта химической реакции при определенной температуре к общему тепловому эффекту, полученному в сканирующем режиме при скорости нагревания 1 град/мин [2, 3].

Молекулярно-массовые характеристики изучали методом ГПХ на хроматографе фирмы "Waters", снабженном УФ-детектором с переменной длиной волны и системой хроматографических колонок PL-gel 10², Microgel 10³, 10⁴. Детектирование проводили при длине волны 262 нм; элюент – хлороформ, скорость подачи 1 мл/мин.

Динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь оценивали методом свободно-затухающих колебаний на приборе МК-3.

Ударную вязкость (по Шарпи) отверженных образцов определяли на электронном маятниковом копре "Zwick". Скорость маятника в момент удара 2.9 м/с; угол взвода маятника 160°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение термопластичных полимеров по-разному влияет на реологические и кинетические показатели отверждающейся системы; в первую очередь необходимо отметить изменение времени гелеобразования. Так, при введении в систему полиэфиримида (ПЭИ), и особенно ПК, наблюдается понижение времени гелеобразования, а при введении полисульфона, наоборот, некоторое увеличение (рис. 1). Из литературных данных известно, что ускорение реакции в системах полимерный модификатор–отверждающийся олигомер может быть вызвано химическим взаимодействием термопласта с компонентами отверждающейся системы. [4]. Поэтому методом ГПХ было оценено изменение молекулярно-массовых характеристик термопластов в процессе отверждения. На рис. 2 приведены хроматограммы отверждаемых эпоксидных систем с различными модификаторами до нагревания и перед точкой гелеобразования (растворитель хлороформ). В случае систем с ПЭИ несколько уширяется пик полимера в области высоких ММ. Для систем с полисульфоном высокомолекулярный пик полимера остается практически неизмененным. Иная картина наблюдается для композиции эпоксидный олигомер–ПК. Из рис. 2б видно, что M_w поликарбоната уменьшается с 30×10^3 до 12×10^3 . Падение ММ полимера происходит еще на стадии растворения ПК в эпоксидном олигомере при 120–140°C.

Такое явление можно объяснить взаимодействием ПК с гидроксильными группами эпоксидной смолы. Схема такого взаимодействия приведена в работах [5, 6]. Данные ГПХ хорошо коррелируют с наблюдаемым изменением времени гелеобразования.

По уменьшению времени гелеобразования и изменению молекулярно-массовых характеристик ПЭИ можно предположить, что модификатор также становится участником процесса отверждения. Это предположение подтверждается литературными данными [7, 8]. Изменение вязкостных свойств в процессе отверждения модифицированных композиций оценивали методом ротационной вискозиметрии. Кривые изменения вязкости во времени при разной температуре отверждения представлены на рис. 3. Как видно, кривые отверждения имеют области, в которых

вязкость падает или перестает расти, причем для систем с ПЭИ этот эффект проявляется сильнее. Такое явление может быть обусловлено фазовым разделением в системе, инициированным процессом отверждения. Понижение вязкости при фазовом разделении растворов и расплавов полимеров хорошо известно: его объясняют развитием сдвиговых деформаций преимущественно по высокоразвитой межфазной поверхности [9].

Другим доказательством того, что точке падения вязкости при отверждении соответствует момент фазового разделения, является помутнение системы непосредственно в точке падения вязкости. Так, в случае композиции с ПК система оставалась прозрачной на всем этапе отверждения, и аномального поведения вязкости не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии фазового разделения.

Таким образом, по изменению вязкости в процессе отверждения в полимер-олигомерных композициях можно контролировать фазовое состояние системы в процессе структурирования. В табл. 1 приведены значения времени гелеобразования, времени фазового разделения и относительной вязкости непосредственно перед началом фазового разделения при различной температуре отверждения.

Методом ДСК были получены зависимости степени превращения от времени при 160°C композиций, содержащих по 15 мас.ч. ПЭИ и полисульфона (рис. 4). Из сопоставления данных по вязкости и конверсии видно, что для исследуемых модифицированных систем критическая степень превращения для композиции с ПЭИ составила 0.34, а с полисульфоном – 0.46. Можно предположить, что полисульфон лучше совместим с эпоксидным олигомером, поэтому фазовое разделение происходит при более глубоких степенях превращения.

Скорость отверждения эпоксидной композиции в присутствии полимерной добавки исследовали также методом ДМА по изменению модуля упругости (рис. 5). Изменение конверсии во времени, как и для немодифицированной композиции, подчиняется уравнению первого порядка с автоускорением:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 + c\beta), \quad (1)$$

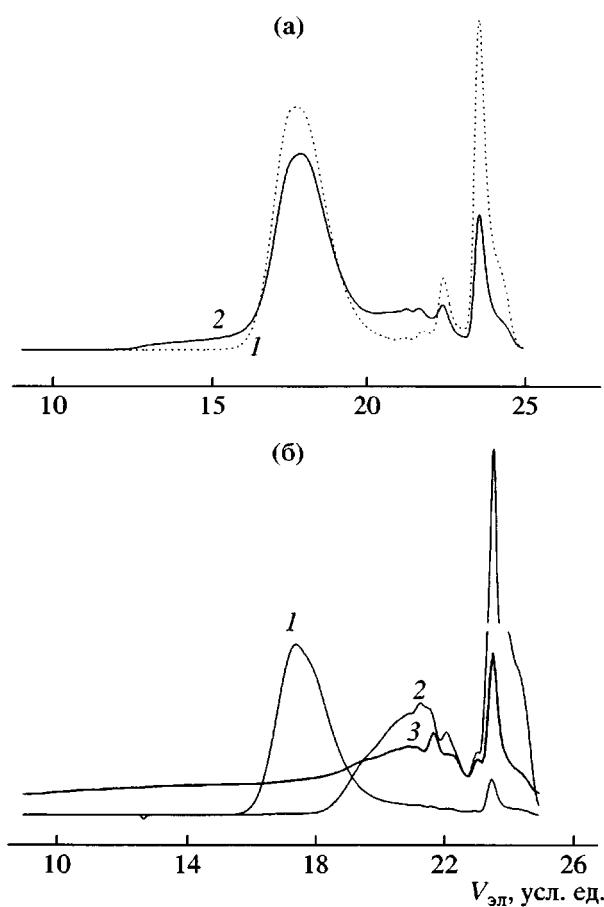


Рис. 2. Хроматограммы композиций ЭД-20–ДЦДА-модификатор (15 мас.ч.). а – полизэфиримид: 1 – исходная смесь, 2 – после выдержки 25 мин при 160°C (растворитель хлороформ); б – ПК: 1 – исходный; 2 – после растворения в ЭД-20; 3 – смесь ЭД-20–поликарбонат, выдержанная 40 мин при 160°C.

где k – константа скорости процесса отверждения, c – константа автоускорения, β – степень превращения.

В случае метода ДМА степень конверсии определяли по формуле

$$\beta = \frac{G - G_0}{G_{\text{в.з}} - G_0} \quad (2)$$

Здесь G – модуль упругости в данный момент времени, G_0 – начальный модуль упругости, $G_{\text{в.з}}$ – модуль упругости полностью отверженного образца в высокоэластическом состоянии.

Следует отметить, что введение 15 мас.ч. полисульфона уменьшает скорость реакции; добав-

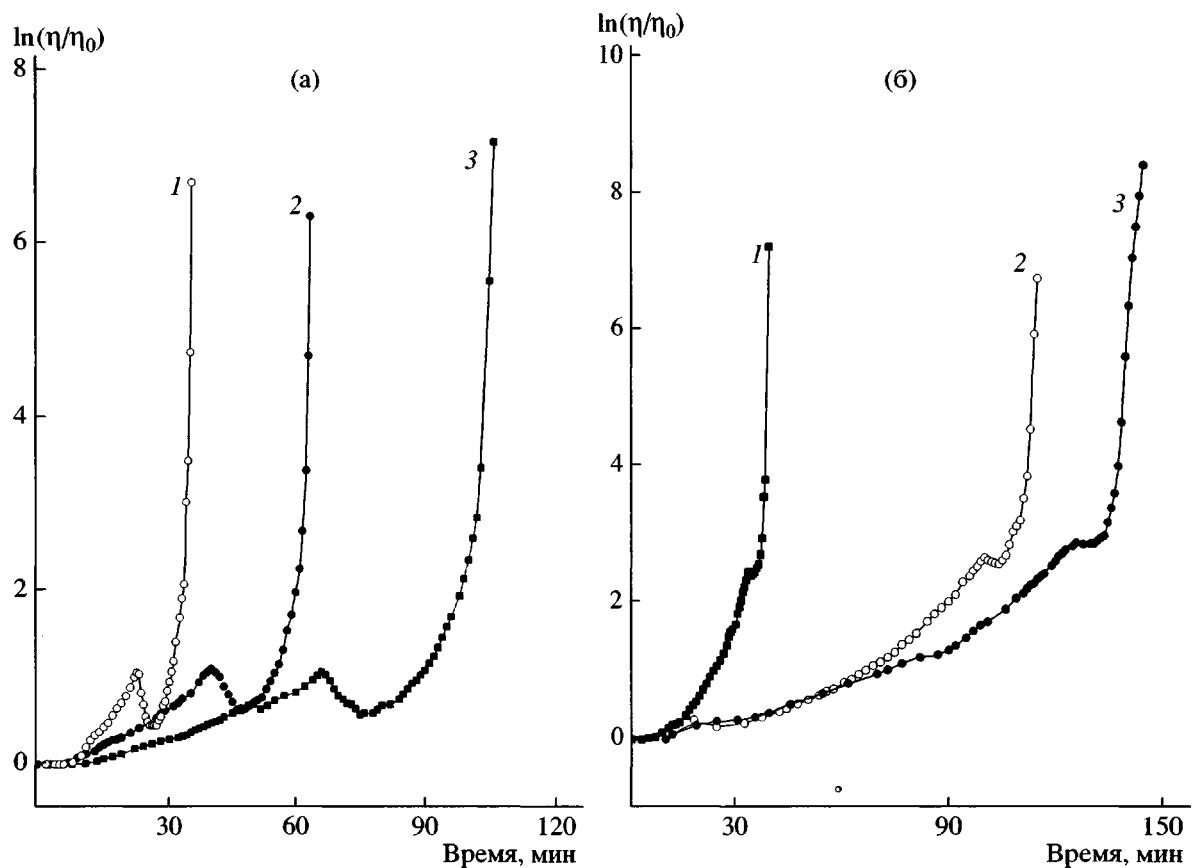


Рис. 3. Изменение вязкости композиций, модифицированных ПЭИ (а) или полисульфоном (б). Количество модификатора 15 мас.ч. Температура отверждения: 160 (1), 150 (2) и 145°C (3).

ление полиэфиримида, наоборот, повышает скорость реакции (табл. 2).

По изменению модуля упругости видно, что процесс отверждения с полиэфиримидом заканчивается раньше, чем с полисульфоном (рис. 5), и конечный модуль упругости системы с полиэфи-

Таблица 1. Значения характеристических параметров фазового разделения*

Температура отверждения, °C	$t_{\text{рел}}$, мин	$t_{\Phi\text{р.}}/t_{\text{рел}}$	$\ln\left(\frac{\eta_{\Phi\text{р.}}}{\eta_0}\right)$
160	33	0.64	1.10
	40	0.84	2.68
150	63	0.63	1.12
	100	0.86	2.75
145	105	0.63	1.12
	145	0.85	2.78

* В числителе – для композиции с 15 мас.ч. ПЭИ, в знаменателе – с 15 мас.ч. полисульфона.

ридиом ниже, чем с полисульфоном. Вероятно, это связано с тем, что образование сшивок с ПЭИ приводит на поздних стадиях к резкому ограничению подвижности системы и неполному исчерпанию реакционноспособных групп. Способность ПЭИ понижать конечное значение конверсии отмечено в работе [7]. В то же время методом экстракции не удалось обнаружить разницу между содержанием гель-фракции модифицированных полимеров. Введение модификаторов также связывается на значениях энергии активации процесса отверждения, определяемой по изменению времени гелеобразования в координатах уравнения $\ln(1/t_{\text{рел}}) = f(1/T)$. В системе без модификатора значение $E_a = 130$ кДж/моль, а в комбинации с 15 мас.ч. полимеров $E_a = 140$ для полисульфона, 108 для ПЭИ и 83 кДж/моль для поликарбоната. Такое изменение энергии активации согласуется с литературными данными для систем с инертными и активными добавками [10].

Чтобы определить влияние химических сшивок между модификатором и компонентами сис-

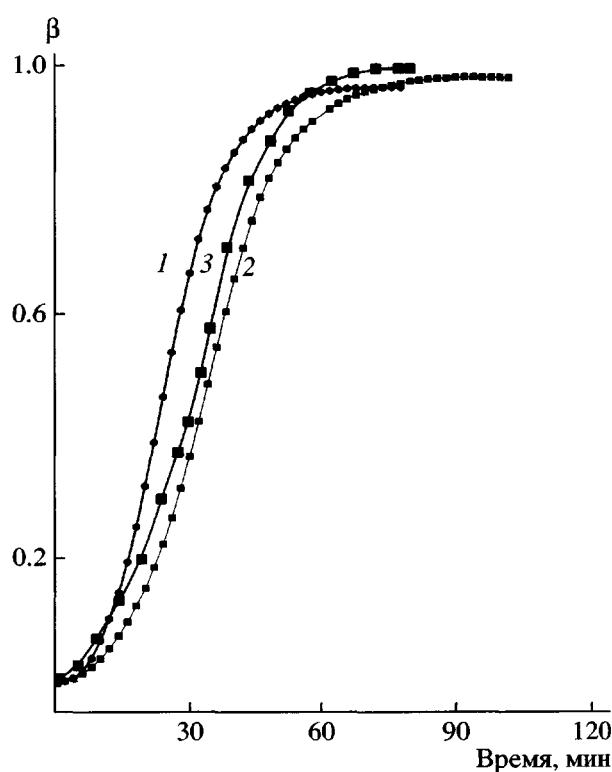


Рис. 4. Зависимость конверсии β (ДСК) от времени отверждения при 160°C системы ЭД-20-ДЦДА-модификатора (15 мас.ч.): 1 – ПЭИ, 2 – полисульфон, 3 – без модификатора.

темы на теплостойкость, в настоящей работе 20 мас.ч. ПЭИ было предварительно совмещено с эпоксидной смолой при 195°C в течение 3 ч, в результате чего вязкость этой системы при 160°C возросла в 3 раза. Затем полученный продукт отверждали дициандиамидом и сравнивали температурные зависимости модуля упругости предварительно совмещенных и полученных перемешиванием при 130°C композиций. Из рис. 6 видно, что протекание химической реакции между модификатором и матрицей вызывает более резкое падение модуля при нагревании и понижение температуры стеклования на 12°C . Таким образом, с одной стороны, химическое взаимодействие между модифицирующим полимером и эпоксидной матрицей приводит к упрочнению материала; с другой стороны, увеличение этого взаимодействия может ограничить фазовое разделение и даже повлиять на структуру сетчатого полимера, что в нашем случае вызывает понижение теплостойкости.

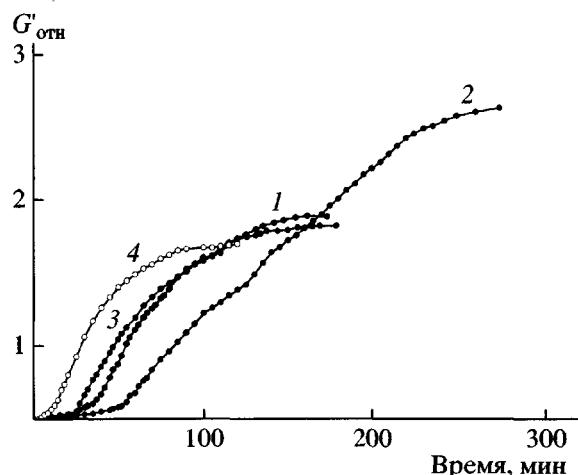


Рис. 5. Изменение относительного модуля упругости в процессе отверждения систем ЭД-20-ДЦДА-модификатора (15 мас.ч.): 1 – без модификатора, 2 – полисульфон, 3 – ПЭИ, 4 – ПК.

Рассмотрим, как влияет предварительное совмещение модификатора с эпоксидной смолой на изменение вязкости системы в процессе отверждения дициандиамидом. На рис. 7 показано изменение вязкости во времени для системы, в которой 20 мас.ч. модификатора совмещали с эпоксидной смолой нагреванием при 195°C в течение 3 ч (кривая 2), и для системы, в которой модификатор только растворяли при 140°C в течение 1 ч (кривая 1). Температура отверждения 150°C . На кривой 1 существует явно выраженный участок, в котором происходит падение вязкости, связанное с фазовым разделением, ($t_{\Phi,p}/t_{\text{рел}} = 0.66$), в то время как на кривой 2 такой эффект проявляется менее заметно ($t_{\Phi,p}/t_{\text{рел}} = 0.54$). Очевидно также, что время гелеобразования предварительно совмещенной системы уменьшается на 34 мин. Таким образом, на основании реологических данных можно судить о том, что химическое взаимодействие между модификатором и олигомером в исследуемой системе влияет на скорость нарастания

Таблица 2. Зависимость кинетических параметров k и c в композиции с 15 мас.ч. модификатора при 160°C (по методу DMA)

Модификатор (15 мас.ч.)	k	c
Без модификатора	0.00059	155
Полисульфон	0.00032	170
Полиэфиримид	0.0017	46
Поликарбонат	0.0049	20

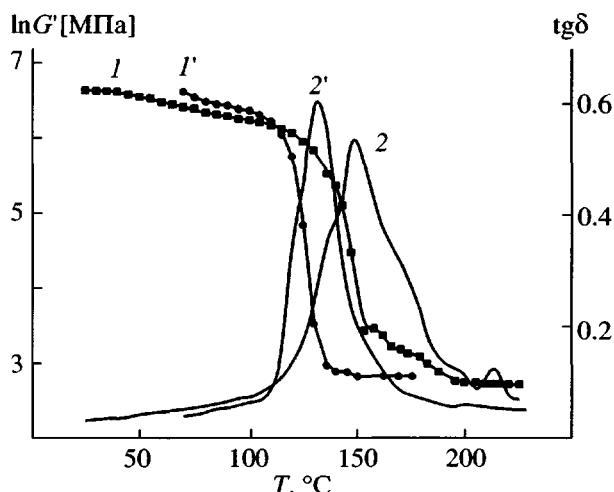


Рис. 6. Температурная зависимость модуля упругости (1, 1') и тангенса угла механических потерь (2, 2'): 1, 2 – ЭД-20-ДЦДА-ПЭИ (20 мас.ч.) (температура отверждения 180°C); 1', 2' – ЭД-20-ДЦДА-ПЭИ (20 мас.ч.); ПЭИ предварительно совмешен с ЭД-20 при 195°C.

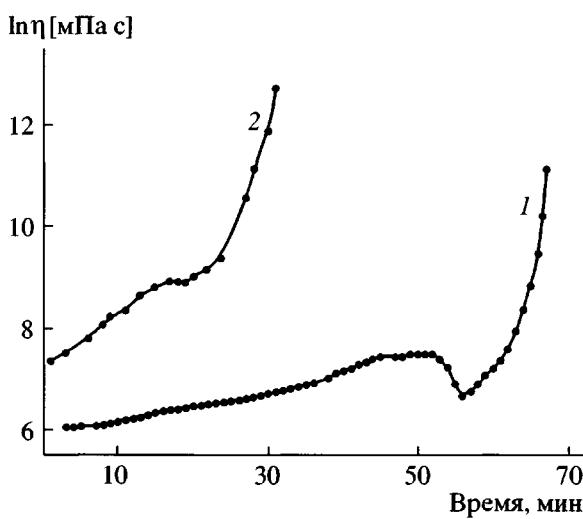


Рис. 7. Изменение вязкости в процессе отверждения смеси ЭД-20-ДЦДА-ПЭИ (20 мас.ч): 1 – ПЭИ растворен в олигомере при 140°C в течение 1 ч; 2 – ПЭИ совмещен с ЭД-20 нагреванием 3 ч при 195°C.

вязкости и на процесс фазового разделения отверждаемой системы.

Ниже приведены значения ударной вязкости композиции, отверженной дициандиамидом при 170°C, с содержанием полимерного модификатора 10 мас.ч. (числитель) и 15 мас.ч. (знаменатель).

Модификатор	ПЭИ	Полисульфон	ПК	Без модификатора
Ударная вязкость (по Шарпи), кДж/м ²	12/16	7/12	5/7	6

Как видно, эффект упрочнения проявляется только для систем, содержащих полисульфон и ПЭИ при их содержании более 10 мас.ч. В случае ПК упрочнения отверженной эпоксиаминной матрицы не наблюдалось.

Таблица 3. Зависимость температуры стеклования отверженных композиций (100 мас.ч. ЭД-20–10 мас.ч. дициандиамида)

Содержание модификатора, мас.ч.	T_c (°C) композиций, модифицированных		
	ПЭИ	полисульфоном	ПК
10	143	140	133
15	143	147	137
20	147	148	–

Примечание. Температура стеклования немодифицированной отверженной композиции 140°C.

В литературе нет единого мнения об оптимальном фазовом составе отверженных модифицированных эпоксидных полимеров, однако ряд авторов предполагает, что явление фазового разделения является одним из условий, необходимых для повышения ударных характеристик [11]. Небольшое содержание модификатора (<10 мас.ч.) не влияет на ударную вязкость отверженной композиции; возможно, это обусловлено недостаточным количеством или малыми размерами образовавшейся фазы. Для системы с ПК, которая оставалась совместимой на протяжении всего времени отверждения, ударная вязкость не возратилась.

Как видно из табл. 3, введение модификатора незначительно влияет на температуру стеклования композиции, однако наблюдается некоторое ее уменьшение при использовании ПК.

В качестве критерия работоспособности системы при нагревании использовали изменение модуля упругости (рис. 8). Из рисунка видно, что самая высокая жесткость сохраняется для образцов, содержащих ПЭИ и полисульфон.

Введение модификатора с температурой стеклования выше, чем у эпоксидной матрицы, повышает общий модуль системы. С увеличением температуры значение модуля немодифицированной системы убывает быстрее, чем для модифициро-

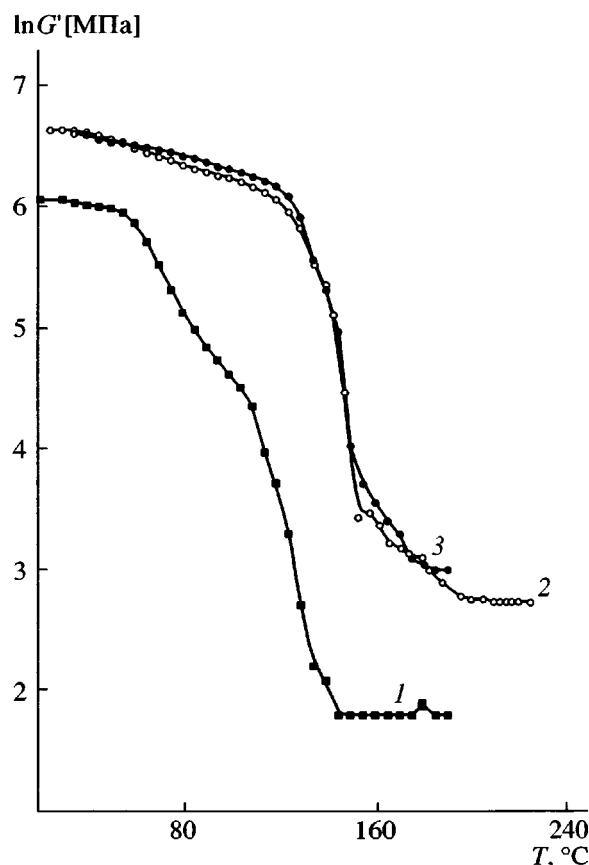


Рис. 8. Температурная зависимость модуля упругости отверженных композиций, модифицированных 15 мас.ч. ПЭИ (1) и полисульфона (2); 3 – без модификатора.

ванных, что сказывается на температурной зависимости прочности [12]. Образовавшаяся фаза полимера также выступает в роли ультрадисперсного наполнителя, который способен равномерно распределять возникающие в системе внутренние

напряжения, делокализуя опасные зоны разрушения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malkin A.Ya., Kulichkhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. № 8. P. 1322.
2. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самирдуков Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 533.
4. Wu I., Woo E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 3. P. 789.
5. Rong M., Zeng H. // Polymer. 1997. V. 38. № 2. P. 269.
6. Li M.S., Ma C.-C.M., Lin M.-L., Chang F.C. // Polymer. 1997. V. 38. № 19. P. 4903.
7. Выгодский Я.С., Комарова Л.И., Антипов Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 197.
8. Комарова Л.И., Салацкин С.Н., Выгодский Я.С., Виноградова С.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1571.
9. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 711.
10. Motta O., Mamo A., Recca A. // J Polym. Eng. 2000. V. 20. № 3. P. 159.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
12. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990.

Modification of an Epoxy Oligomer with Thermoplastic Polymers

S. I. Kazakov, M. L. Kerber, and I. Yu. Gorbunova

Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—The effect of thermoplastic polymeric modifiers on the properties of an epoxy oligomer ED-20–di-cyanodiamide system was studied. The procedures for measuring the viscosity in the course of cure were shown to be applicable for recording the onset of phase separation in the modified systems. The relationship was established between the degree of chemical interaction in polymer–oligomer systems, the parameters of phase separation, and the thermal stability of the cured compositions.