

УДК 541(64+127):539.2

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И СТРУКТУРА ЭПОКСИДИАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВНЫМ ПЛАСТИФИКАТОРОМ

© 2006 г. Н. Н. Волкова\*, В. П. Тарасов\*, Л. Н. Ерофеев\*, Ю. А. Горбаткина\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., ул. Ак. Семенова, 1

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 12.07.2005 г.

Принята в печать 28.10.2005 г.

Исследована кинетика термодеструкции и молекулярная подвижность эпоксидианового связующего, полученного отверждением олигомера ЭД-20 в присутствии разного количества активного пластификатора – эпоксидированного диэтиленгликоля. Показано, что модифицированные с помощью этого пластификатора полиэпоксиды представляют собой однофазную систему; по мере увеличения массовой доли пластификатора свойства связующего изменяются – понижается температура стеклования, растут времена спин-спиновой релаксации и константы скорости термического разложения, что связано с увеличением длины и молекулярной подвижности межузловых цепей в модифицированных образцах.

Одно из перспективных направлений в области создания полимерных материалов с новыми свойствами заключается в использовании многокомпонентных полимерных композиций. Так, например, успехи в получении волокнистых композитов, обладающих не только высокой прочностью и модулем упругости, но и высокой вязкостью разрушения и стойкостью к удару, связывают с использованием матриц на основе термореактивных (в первую очередь эпоксидных) смол, модифицированных термопластами, каучуками или активными разбавителями.

Понимание механизмов и причин изменения физико-механических свойств при введении того или иного модификатора в полимерную матрицу позволяет создавать новые материалы с предсказуемыми свойствами.

Изменение физико-механических свойств материала может быть обусловлено формированием иной топологической и морфологической структуры полимерной сетки, образованием многофазной композиции не только в результате введения, например, пластификатора, но и вследствие фазового расслоения системы в ходе отверждения [1, 2]. От того, какова будет структура образующейся после отверждения матрицы, за-

висят механизмы зарождения, развития и распространения дефектов, ответственных за разрушение, термическую стабильность и физико-механические свойства полимера.

Цель настоящей работы – выявить особенности структуры и проследить за изменением свойств эпоксидианового связующего, полученного отверждением эпоксидной смолы в присутствии разного количества активного пластификатора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получали отверждением триэтаноламинтитанатом (ТЭАТ) смеси эпоксидиановой смолы ЭД-20 с эпоксидированным диэтиленгликолем (ДЭГ-1), взятых в различном соотношении (таблица). Отверждение проводили при 433 К в течение 8 ч. Глубину превращения определяли методом аргентометрического титрования, предельное значение вступивших в реакцию эпоксидных групп 96%.

Кинетику термической деструкции полиэпоксидов изучали по уменьшению массы образца  $\Delta m$  с помощью автоматических электронных вакуумных термовесов АТВ-14 при остаточном давле-

Состав и свойства исследуемых образцов ( $\text{ЭД-20} = 100$  мас. ч.)

Образец, №	ДЭГ-1, мас. ч.	ТЭАТ, мас. ч.	$T_c$ , К	$T_2$ , мкс (403 К)	Предельная глубина разложения $(\Delta m)_\infty/m_0$ (556 К)	Константа скорости деструкции $k_2 \times 10^4$ , с <sup>-1</sup> (556 К)
1	0	10	367	15.9	0.39	0.9
2	10	11	357	20.6	0.43	1.1
3	20	12	348	47.0	0.47	1.8
4	30	13	336	64.5	0.49	2.1
5	50	15	316	86.9	0.50	2.4

нии 0.1 Па в интервале 523–600 К. Навеска  $m_0$  составляла 35–40 мг.

ЯМР-исследования проводили на импульсном ЯМР-спектрометре РИ-23-03 с резонансной частотой протонов 60 МГц. Неоднородность поля была не хуже  $5 \times 10^{-7}$ . Для получения сигнала использовали от 25 до 100 накоплений. Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  принимали равным времени, за которое амплитуда ССИ уменьшается в  $e$  раз.

Температуру стеклования  $T_c$  определяли методом ДСК.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные свойства исследуемых полиэпоксидов (состав, температура стеклования, данные ЯМР-спектроскопии, результаты исследования кинетики термодеструкции) представлены в таблице (образцы 1–5). Как видно, использование активного пластификатора ДЭГ-1 при отверждении ЭД-20 приводит к изменению физико-механических характеристик связующего: с повышением доли ДЭГ-1 падает температура стеклования, причем с ростом количества пластификатора на 10 мас. ч. на 10° уменьшаются значения  $T_c$ ; растет время спин-спиновой релаксации  $T_2$ , что свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности полиэпоксидов, синтезированных с участием ДЭГ-1.

Причина такого действия активного пластификатора может заключаться как в изменении конформационной, химической и топологической структуры модифицированной макромолекуларной сетки, так и в пластификации образующегося полиэпоксида.

Определенную информацию о фазовом составе композиции можно получить с помощью ТГА,

выполненного в условиях низкого остаточного давления в системе. Понижение остаточного давления способствует увеличению чувствительности метода, повышая степень разделения компонентов, отличающихся температурой кипения, препятствует окислению и структурированию полимера.

Из кривых ТГА, представляющих собой зависимости относительного уменьшения массы полимера  $\Delta m/m_0$  от температуры (рис. 1), следует, что значительного выделения летучих продуктов при анализе образцов 1–5 не происходит вплоть до температуры 600 К. Уменьшение массы в интервале 420–550 К, скорее всего, связано с испарением низкомолекулярных соединений (вода, примеси); количество летучих в указанной области температуры не превышает 2% от исходной массы образцов. Примечательно, что уменьшение массы на данной стадии тем больше, чем большее массовая доля пластификатора, введенного при отверждении. Это свидетельствует о том, что в состав выделяющихся продуктов может входить свободный пластификатор и его примеси.

Отметим, что с понижением скорости нагревания от 12 до 3 град/мин и, следовательно, с увеличением времени эксперимента в 4 раза предельное количество летучих в исследуемом интервале температур не возрастает (кривые 1 и 1'); значит, за время эксперимента испаряются все свободные (не входящие в структуру сетки) компоненты. Поскольку количество летучих, образующихся за счет испарения невелико (<2%), можно утверждать, что введенный при синтезе пластификатор в основном своем количестве участвует в процессе отверждения.

О наличии в модифицированных полиэпоксидах до ~3% неотверженных компонентов свиде-

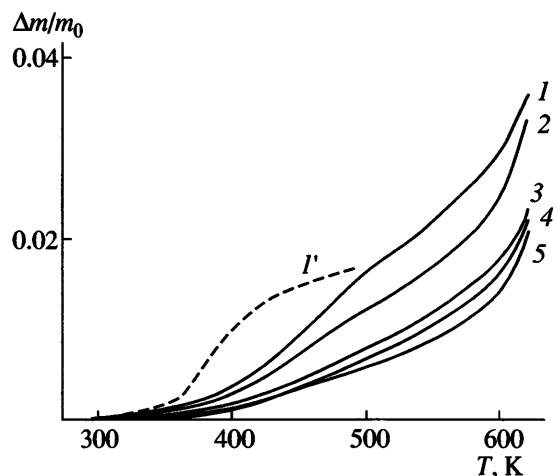


Рис. 1. Уменьшение массы образцов 1–5 при скорости нагревания 0.2 (1–5) и 0.05 град/с (I'). Здесь и на рис. 3–5 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

тельствуют и данные ЯМР. При температуре 298 К, что ниже температуры стеклования связующего, кривые ССИ образцов 2–5, синтезированных в присутствии 10–50 мас. ч. ДЭГ-1, отличаются от кривой ССИ образца 1 наличием участка с большими временами релаксации; при этом доля “подвижных” протонов, относящихся, скорее всего, к жидким компонентам, даже в случае образца 5 не превышает 4% от общей массы (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости скорости деструкции  $v$  от относительного уменьшения массы образцов при 556 К. Кривые можно условно разделить на три участка. Испарению легко летучих продуктов соответствует начальный участок ( $\Delta m/m_0 = 0$ –0.02) с резким уменьшением скорости газовыделения. Скорость деструкции  $v$  на втором ( $\Delta m/m_0 = 0.02$ –0.1) и третьем ( $\Delta m/m_0 = 0.1$ –0.5) участках проходит через максимум, причем значения  $v_{\max}$  зависят от доли пластификатора, вводимого в систему, возрастая почти в 2 раза при увеличении ДЭГ-1 от 0 до 50 мас. ч.

В ряду образцов 1–5 существенно изменяются значения предельной глубины разложения ( $\Delta m_\infty/m_0$ ) (таблица), полученные экстраполяцией зависимостей  $v$ – $\Delta m/m_0$  к нулевой скорости процесса (рис. 3). Так, предельное разложение для образца 5, содержащего 50 мас. ч. пластификатора, при 556 К составляет 50%, а для образца 1, не содержащего пластификатор, 39%.

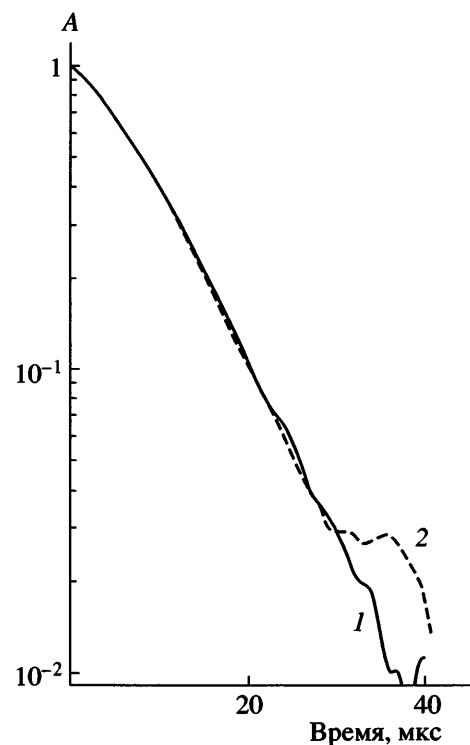


Рис. 2. Кривые ССИ образцов 1 (1) и 5 (2) при 298 К.

Экстремальные зависимости скорости реакции формально можно описать уравнениями автокатализа различной степени. На рис. 4 представлены зависимости удельной скорости деструкции  $w_{ud} = (d\eta/dt)/(1 - \eta)$  от степени превращения  $\eta = \Delta m/m_\infty$ . Для значений  $\eta > 0.2$  зависимости имеют вид прямой и, следовательно, могут быть описаны уравнением автокатализа первого порядка

$$d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta(1 - \eta),$$

где  $k_1$  – константа скорости мономолекулярной,  $k_2$  – автокатализической реакций.

Величину  $k_1$  определить из данных рис. 4 не представляется возможным из-за сложного характера кривых  $w_{ud}$ – $\eta$  на начальных участках. Оценить константы скорости  $k_2$  можно по наклону прямолинейных зависимостей при  $\eta > 0.2$ . Как видно из рис. 4 и таблицы, при температуре деструкции 556 К значения  $k_2$  увеличиваются более чем в 2 раза при повышении доли пластификатора от 0 до 50 мас. ч.

Полученные результаты (а именно, рост скорости деструкции с увеличением доли ДЭГ-1 в ис-

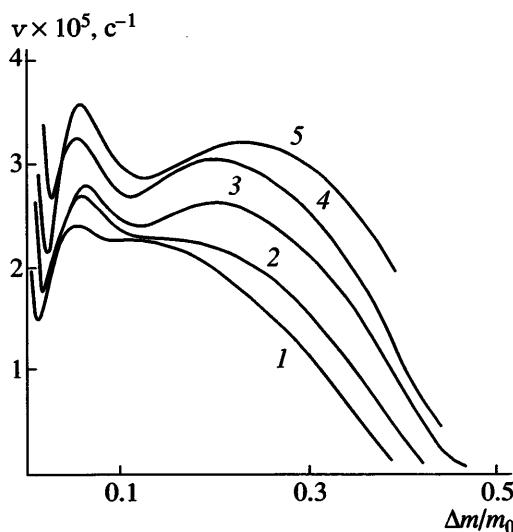


Рис. 3. Зависимость скорости термодеструкции от относительного уменьшения массы образцов 1–5.  $T = 556 \text{ К}$ .

ходной композиции, многостадийность процесса) свидетельствуют о том, что закономерности разложения связующего в значительной степени определяются количеством введенного активного пластификатора, а структура полиэпоксида, формирующаяся при его участии, неоднородна.

Увеличение скорости деструкции модифицированных полиэпоксидов может быть вызвано появлением фрагментов сетки с более слабыми химическими связями, образованием более длинных межузловых полимерных цепей, а также цепей, подшитых к сетке одним концом, образованием областей с повышенной молекулярной подвижностью.

Об изменении молекулярной подвижности модифицированных полиэпоксидов можно судить по данным ЯМР, полученным при температурах выше температуры стеклования связующего. На рис. 5 представлены кривые ССИ исследуемых образцов при  $403 \text{ К}$ . Как видно, при данной температуре релаксация мало отличается от экспоненциальной, следовательно значения времени, за которое амплитуда ССИ уменьшается в  $e$  раз, можно принять за значения  $T_2$ , и служащие мерой молекулярной подвижности (в предположении, что обратная им величина пропорциональна времени корреляции).

Небольшое количество точек не позволяет с уверенностью говорить о виде зависимости  $k_2-T_2$ :

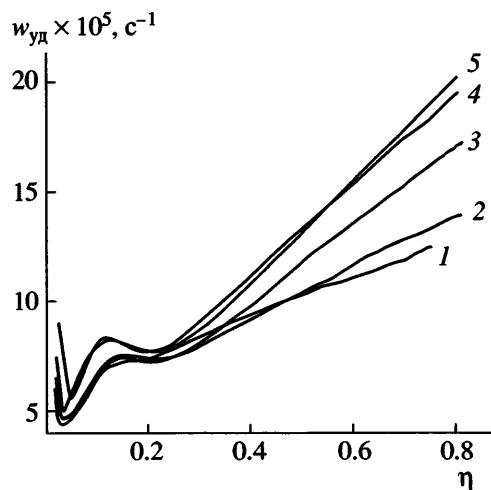


Рис. 4. Зависимость удельной скорости термодеструкции образцов 1–5 от глубины превращения  $\eta$ .  $T = 556 \text{ К}$ .

возможно, она является сложной, как показано на рис. 6а, возможно, линейной. Очевидно то, что значения  $k_2$  повышаются с увеличением  $T_2$ , т.е. константы скорости термодеструкции возрастают с повышением молекулярной подвижности связующего.

Изменение термостабильности полимеров с увеличением молекулярной подвижности отмечали ранее [3–10] и связывали с особенностями протекания реакций в твердой фазе. При термическом разложении полиэпоксидов, полученных отверждением эпоксидных смол аминами, воз-

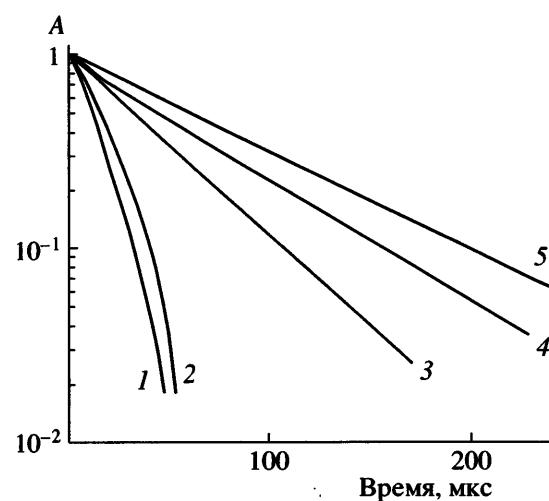


Рис. 5. Кривые ССИ образцов 1–5 при  $403 \text{ К}$ .

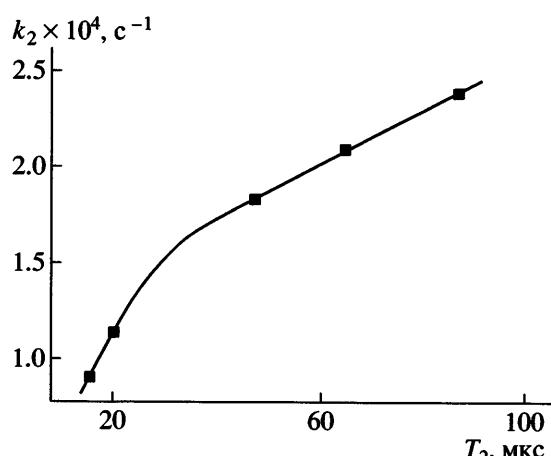


Рис. 6. Зависимость константы скорости термодеструкции  $k_2$  от времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ .

можно протекание нескольких реакций: дегидратации (по радикальному или синхронному механизмам [7, 8]), гетеролитического или гомолитического разрыва полимерных цепей и радикально-цепной деструкции [9], изомеризации и сшивания [7, 8]. В редко сшитых полиэпоксидах возможно протекание межцепной реакции отщепления молекул воды, в то время как недостаток подвижности густо сшитой макромолекулы делает межмолекулярную атаку нуклеофилла, необходимую для элементарного акта такой реакции, маловероятной [7]. В работах [8, 10] показано, что увеличение степени сшивания полиэпоксидов приводит к повышению энергии активации разложения.

Если деструкция включает радикально-цепные реакции, значение подвижности возрастает, что обусловлено так называемым эффектом клетки: образовавшиеся в результате первичных разрывов полимерной цепи радикалы могут рекомбинировать, если молекулярная подвижность цепей мала ("жесткость стенок" клетки велика), при этом уменьшается вероятность выхода радикалов из клетки, скорость радикально-цепного процесса падает.

Поскольку молекулярный механизм в отличие от радикально-цепного менее чувствителен к особенностям структуры и динамики полимерной сетки [5, 7], соотношение скоростей этих конкурирующих реакций зависит от плотности полимера  $\rho$  [6] и связанной с ней молекулярной подвижностью полимерных цепей. С ростом  $\rho$

вклад молекулярного механизма, по-видимому, становится превалирующим. Даже при одной и той же химической структуре наличие менее плотных областей, содержащих более подвижные цепи, может привести к повышению скорости деструкции, а иногда и к смене механизма, к развитию радикально-цепного процесса разложения [4–6].

Рост молекулярной подвижности модифицированного связующего связан, по всей видимости, с увеличением длины межузловых цепей полиэпоксида, поскольку данные ТГА свидетельствуют в пользу отсутствия свободного пластификатора в образцах 2–5. Подтверждением этому являются и данные ЯМР. Как видно из рис. 5 кривые ССИ образцов 1–5 имеют простую форму, не содержат особенностей, изломов, которые могли бы указывать на многофазность системы. Однако следует учесть, что фазовый анализ сигналов ЯМР представляет определенные трудности в случае сильного межмолекулярного взаимодействия между фазами, например, полимера и "хорошего" пластификатора [1]. Кроме того, если частицы одной фазы диспергированы в другой и эти частицы достаточно малы, то наличие двух фаз может не проявиться в сигнале ЯМР из-за спиновой диффузии.

Тем не менее, поскольку результаты ТГА и анализ кинетики разложения образцов 2–5 свидетельствуют об отсутствии в связующем молекул пластификатора в свободном состоянии, и результаты ЯМР не противоречат такому заключению, можно сделать вывод, что связующее, отверждение в присутствии активного пластификатора ДЭГ-1, представляет собой однофазную систему. Другими словами, ДЭГ-1 является сомономером ЭД-20, и его участие в синтезе приводит к увеличению длины (и тем самым молекулярной подвижности) межузловых цепей образующейся полимерной сетки.

Структура самой макромолекулярной сетки, тем не менее, при введении ДЭГ-1 становится менее однородной, что подтверждает характер зависимостей  $v - \Delta m/m_0$  (рис. 3) и  $w_{уд} - \eta$  (рис. 4) при деструкции образцов 2–5. На кривых заметно появление дополнительного максимума скорости на начальных стадиях деструкции ( $\Delta m/m_0 = 0.02–0.1$ ), причем, как следует из рис. 3, максимальное значение скорости деструкции растет с увеличением

дели звеньев ДЭГ-1 в полимерной цепи. Возможно, неоднородность сетки связующего, возникающая при введении ДЭГ-1, обусловлена образованием межузловых цепей разной длины и цепей, присоединенных к сетке одним концом. Тогда именно наличием более длинных по сравнению со средними и, следовательно, более подвижных и реакционноспособных полиэпоксидных цепей можно объяснить усложненный характер кинетических кривых термического разложения модифицированных образцов.

Отметим, что разложению образца 1, не содержащему в своей структуре звеньев ДЭГ-1, соответствует более простая кинетика уменьшения массы, хотя и в этом случае на начальной стадии термодеструкции ( $\Delta m/m_0 \sim 0.05$ , рис. 3, кривая 1) слабо различим экстремум зависимости  $v - \Delta m/m_0$ .

Авторы выражают благодарность Т.Н. Хазановичу за интерес к работе и полезные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasov V., Khitrin A., Bogdanova I., Rozenberg B. // *Heterophase Network Polymers: Synthesis, Characterization and Properties* / Ed. by Rozenberg B.A., Sigalov G.M. London; New York: Taylor and Francis, 2002. P. 271.
2. Крисюк Б. Э., Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1598.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
4. Volkova N.N. // *Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites* / Ed. by Zaikov G.E., Bouchachenko A.L., Ivanov V.B. New York: Nova Science Publ., Inc., 2002. V. 2. P. 111.
5. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2133.
6. Волкова Н.Н., Богданова Л.М., Сумманен Е.В., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1773.
7. Paterson-Jones J.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1975. V. 19. № 9. P. 1539.
8. Bellenger V., Fontaine E., Flaishmann A. // *Polym. Degrad. Stab.* 1984. V. 9. № 4. P. 195.
9. Зархина Т.С., Зеленецкий А.Н., Зархин Л.С., Кармилова Л.В., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 584.
10. Lee H.T., Levi D.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. № 8. P. 1703.

### The Kinetics of Thermal Degradation and the Structure of Bisphenol-A Epoxy Binder Modified by Active Plasticizer

N. N. Volkova, V. P. Tarasov, L. N. Erofeev, and Yu. A. Gorbatkina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The kinetics of thermal degradation and the molecular mobility of an bisphenol-A epoxy binder obtained by curing the oligomer ED-20 in the presence of various amounts of epoxidized diethylene glycol as an active plasticizer were studied. It was shown that polyepoxies modified with this plasticizer formed a one-phase system; as the plasticizer mass fraction is increased, the properties of the binder alter—the glass transition temperature decreases while the spin–spin relaxation times and the rate constants of thermal degradation increase, a result that is due to an increase in the length and molecular mobility of interjunction chains in modified samples.