

Е. Н. Мочалова, А. И. Хасанов, Р. Я. Дебердеев,  
Р. М. Гарипов

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ ЭПОКСИАМИННОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРА ЭД-20 В ПРИСУТСТВИЕ МОДИФИКАТОРА ПЭФ-3А

*Ключевые слова:* системы эпоксидный олигомер-модификатор, параметры трехмерной полимерной матрицы, температура стеклования.

*Исследовано влияние процессов термообработки на свойства эпоксидной матрицы, модифицированной эпоксиуретановым олигомером ПЭФ-3А. Получены зависимости температуры стеклования от времени термообработки отвержденных образцов.*

*Keywords:* systems epoxy oligomer-modifier, parameters dimensional polymer matrix, the glass transition temperature.

*The influence of heat treatment processes on the properties of epoxy matrix modified oligomer epoksiuretanovym PEF-3A. The dependences of the glass transition temperature of the heat treatment time cured samples.*

### Введение

В последнее время основная тенденция промышленности полимерных материалов заключается не столько в разработке новых полимеров, сколько в модификации известных материалов, при которой получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств, может быть связано со структурными изменениями полимера [1, 2].

Одним из наиболее эффективных и доступных путей получения материалов с определенными свойствами является направленная модификация структуры и свойств полимеров на основе промышленно-выпускаемых олигомеров путем введения модификаторов. Особенно это характерно для эпоксидных олигомеров [1-6], которые при отверждении образуют полимерные материалы, обладающие наряду с ценными свойствами и рядом недостатков.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны композиты на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной стехиометрическим количеством диэтилентриамин (ДЭТА), с использованием эпоксиуретанового олигомера ПЭФ-3А в составе композиции в качестве модификатора, в соотношении 0,1-0,5 мольных долей. Свойства основных объектов исследования приведены в работе [6].

При получении образцов были выбраны 2 режима: низкотемпературное отверждение образцов при 20-22°C в течение 1,5 месяцев и высокотемпературное отверждение при 80°C. Исследования структурной организации полимерной матрицы, полученной в режиме низко-температурного отверждения, проводили после полуторамесячной выдержки образцов с момента изготовления.

Температуру стеклования ( $T_g$ ) отвержденных образцов диаметром 5-6 мм и высотой около 10 мм определяли из термомеханических кривых при постоянном нагружении 7,5 кгс/см<sup>2</sup> в режиме сжатия при скорости нагрева 2 град/мин – по точке пересечения касательных к двум соответствующим ветвям кривой. Плотность отвержденных образцов определяли гидростатическим методом, в качестве жидко-

сти, хорошо смачивающей полимер, использовали гексан. Структуру трехмерной полимерной матрицы описывали эффективной плотностью сшивки, характеризуемую по Флори числом эффективно сшитых цепей  $\nu_c$  в единице объема, и экспериментально определяемой из уравнения кинетической теории высокоэластичности [1], как тангенс угла наклона прямой в координатах нагрузка - деформация. Испытания цилиндрических образцов проводили по измененному методу Клаффа-Глединга на релаксометре сжатия при ступенчатом режиме нагружения при температуре, превышающей температуру стеклования на 50°C.

Целью работы являлось изучение процессов образования трехмерной сетки эпоксидного полимерного материала в присутствии различного соотношения реакционноспособного модификатора ПЭФ-3А и выявление связи режимов отверждения со структурой образующейся модифицированной полимерной матрицы.

### Обсуждение результатов

Структура трехмерной полимерной матрицы на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 при низкотемпературном отверждении ДЭТА, имеет достаточно жесткое строение за счет близкого расположения узлов сетки и отсутствия гибких элементов в межузловых цепях. Использование полифункциональных модификаторов приводит к эластификации полимерной матрицы в основном за счет их встраивания в межузловые цепи сетки и появления, за счет этого в ее строении гибких межузловых цепей [6].

Тип и количество используемого в композициях модификатора оказывает влияние на структуру полимерной матрицы, формирующейся в процессе отверждения, которая фиксируется пространственной сеткой и в дальнейшем не может быть значительно изменена за счет конформационных изменений межузловых цепей без разрыва химических связей.

В качестве реакционноспособного модификатора использован эпоксиуретановый олигомер ПЭФ-3А, при введении которого жесткая

полимерная матрица на основе основного олигомера ЭД-20, эластифицируется в основном за счет появления в пространственной структуре сетки гибких межузловых цепей.

Термомеханические кривые образцов, полученных из эпоксиаминных композиций, содержащих 0,1-0,5 мольные доли реакционноспособного модификатора ПЭФ-3А приведены на рисунке 1. Как видно, термомеханические кривые имеют классический вид для полимеров с пространственной сеткой. Термомеханические кривые для образцов, содержащих модификатор ПЭФ-3А более 0,2 мольных долей, отличаются от остальных образцов тем, что появляется область вязкотекучего состояния. Такое поведение образцов можно связать с реализацией достаточно редкосшитой структуры в процессе отверждения при комнатной температуре.

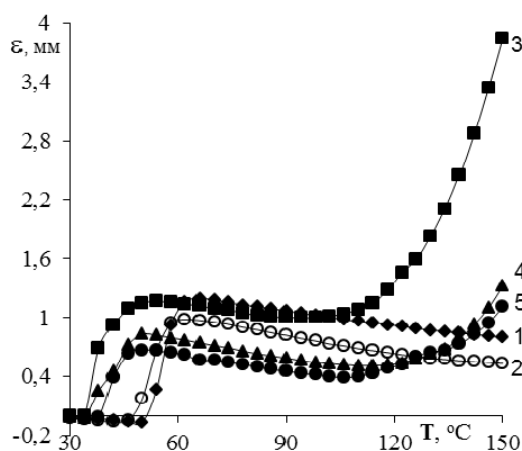


Рис. 1 - Термомеханические кривые образцов на основе олигомера ЭД-20, отвержденных ДЭТА, содержащих: (1) 0,1; (2) 0,2; (3) 0,3; (4) 0,4; (5) 0,5 мольн. долей ПЭФ-3А

Данные по изменению температуры стеклования  $T_g$ , модуля высокоэластичности  $E_\infty$ , плотности  $\rho^{20}$  и эффективной плотности сшивки  $n_c$  для образцов, полученных из композиций, содержащих модификатор ПЭФ-3А в различном соотношении, при низкотемпературном отверждении при 20-22°C в течении 1,5 месяцев приведены в таблице 1.

Анализ таблицы показывает, что введение модификатора ПЭФ-3А в любом соотношении приводит к снижению  $T_g$ ,  $E_\infty$ ,  $n_c$  и соответственно росту  $M_c$  по сравнению с немодифицированным композитом. Модификатор ПЭФ-3А, являясь химически активным полифункциональным модификатором, встраивается в межузловые цепи сетки, тем самым повышает гибкость цепей. Значительное снижение  $n_c$  при содержании модификатора ПЭФ-3А - 0,3 мольные доли и выше, может быть объяснено тем, что начиная с этого момента, масса олигомера ПЭФ-3А преобладает над массой олигомера ЭД-20, происходит фазовое разделение и густосшитые области на основе олигомера ЭД-20 являются включениями в редкосшитую матрицу. Увеличение концентрации

модификатора ПЭФ-3А в составе полимерной матрицы приводит к увеличению длины межузловых цепей и уменьшению плотности их упаковки за счет заместителей у фенольных ядер и большого количества полярных групп. Это хорошо согласуется с результатами определения плотности отвержденных образцов.

Таблица 1 - Значения температуры стеклования  $T_g$ , модуля высокоэластичности  $E_\infty$ , плотности  $\rho^{20}$  и эффективной плотности сшивки  $n_c$  образцов на основе олигомера ЭД-20, содержащих модификатор ПЭФ-3А (низкотемпературное отверждение при 20-22°C в течении 1,5 месяцев)

| Характеристика структуры   | Содержание модификатора ПЭФ-3А, мольн. доли |        |        |        |        |
|----------------------------|---------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 0,1                                         | 0,2    | 0,3    | 0,4    | 0,5    |
| $T_g, ^\circ\text{C}$      | 52                                          | 46     | 36     | 34     | 33     |
| $E_\infty, \text{МПа}$     | 9,10                                        | 5,72   | 3,58   | 1,78   | 1,05   |
| $\rho^{20}, \text{кг/м}^3$ | 1139                                        | 1111   | 1106   | 1092   | 1095   |
| $n_c, \text{кмоль/м}^3$    | 0,950                                       | 0,650  | 0,386  | 0,350  | 0,175  |
| $M_c, \text{кг/кмоль}$     | 1199,0                                      | 1709,2 | 2865,3 | 3120,0 | 6257,1 |

\*Для образцов на основе чистого олигомера ЭД-20, отвержденных ДЭТА, при низкотемпературном отверждении при 20-22°C в течение 1,5 месяцев значение температуры стеклования  $T_g$  составило 54°C, модуля высокоэластичности  $E_\infty$  - 13,75 МПа, плотности  $\rho^{20}$  - 1178 кг/м<sup>3</sup>, и эффективной плотности сшивки  $n_c$  - 2,391 кмоль/м<sup>3</sup>.

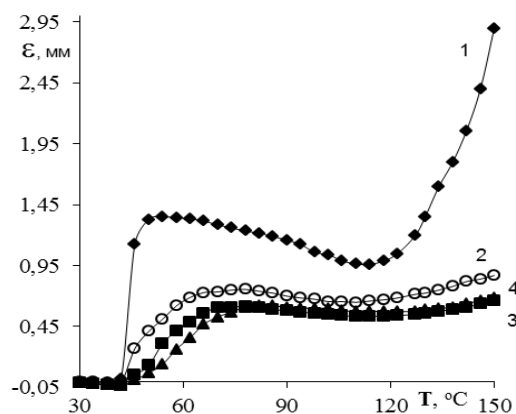


Рис. 2 - Термомеханические кривые образцов на основе олигомера ЭД-20, отвержденных ДЭТА, содержащих 0,3 мольн. доли ПЭФ-3А. Время термообработки при 80 °C, ч: (1) 0; (2) 1; (3) 2; (4) 4

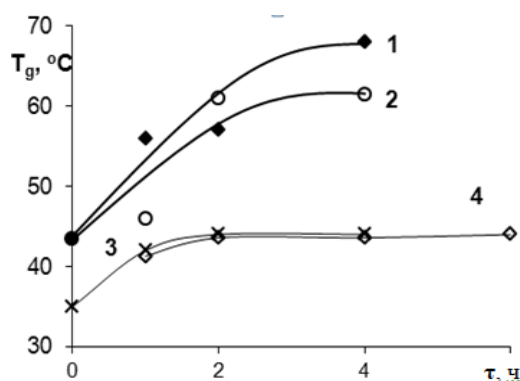
Результаты исследований, представленные в работах [3, 5], показали, что при низкотемпературном отверждении модифицированных эпоксидных композиций наблюдается определенный предел протекания реакции. При этом реакция отверждения протекает не до конца и препятствием этому является переход отверждаемого полимера в стеклообразное состояние, резко меняющий подвижность системы за счет изменения конформационного набора макромолекул.

Поэтому был использован еще один режим получения образцов: высокотемпературное отверждение при 80 °C. Выбор режима получения

образцов в данном случае обусловлен тем, что при прогреве при более высоких, но умеренных температурах (80-90 °С) значительно повышается степень превращения (по сравнению с низкотемпературным отверждением) и получаются композиты, обладающие достаточной стабильностью свойств [7].

Термомеханические кривые образцов на основе олигомера ЭД-20, подвергнутых термообработке, претерпевают определенные изменения (рис.2). Из термомеханических кривых образцов, содержащих модификатор ПЭФ-3А в соотношении 0,3 мольн. доли, видно, что при отсутствии термообработки (кривая 1, рис.2) заметного образования пространственной сетки за данный период времени не происходит и при нагружении при повышенной температуре система переходит в вязкотекучее состояние. Термообработка образцов при 80 °С даже в течение 1 часа приводит к исчезновению текучести при повышенных температурах (кривая 2, рис.2), что связано с увеличением частоты сшивки полимерной матрицы.

Как видно из рис.3, проведение термообработки при 80 °С приводит к росту температуры стеклования  $T_g$  для всех образцов на основе олигомера ЭД-20, содержащих модификатор ПЭФ-3А.



**Рис. 3 - Зависимость температуры стеклования образцов на основе олигомера ЭД-20, содержащих: (1) 0,1; (2) 0,2; (3) 0,3; (4) 0,5 мольн. долей модификатора ПЭФ-3А отвержденных ДЭТА, от времени термообработки при 80°С**

Использование термообработки модифицированных образцов, позволяет достичь более высоких значений степени конверсии эпоксидных групп. Полимерные матрицы, модифицированные реакционноспособными модификаторами (в том числе и ПЭФ-3А), характеризуются большей деформируемостью вследствие меньшей частоты пространственной сетки, но образующаяся сетка является более жесткой, чем при низкотемпературном отверждении.

### Литература

1. Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. Взаимопрони-кающие полимерные сетки. Наукова думка, Киев, 1979. - 160 с.
2. Чеботарева, Е.Г. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров / Е.Г. Чеботарева, Л.Ю. Огрель // Фундаментальные исследования, 2008. № 4 .С. 102-104
3. В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопан. Сетчатые полимеры - синтез, структура и свойства. М.: Наука , 1979. - 250 с.
4. И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. - 232с.
5. Иржак, В. И. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем / В. И. Иржак, С. М. Межиковский // Успехи химии, 2009. Т 78, № 2. С.176–206.
6. Мочалова, Е.Н. Исследование влияния частоты пространственной сетки на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных эпоксисинтетических композитов / Е.Н. Мочалова, Р.М. Гарипов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011, Т 14, №14, С.205-210.
7. Мочалова, Е.Н. Исследование влияния процесса термообработки на свойства образующейся модифицированной эпоксисинтетической матрицы / Е.Н.Мочалова, Р.М. Гарипов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, Т. 15. № 8. С. 82-84.

© **Е. Н. Мочалова** - канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, [trpkml@kstu.ru](mailto:trpkml@kstu.ru); **А. И. Хасанов** - канд. техн. наук, доц. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, [b-100lab@mail.ru](mailto:b-100lab@mail.ru); **Р. Я. Дебердеев** - д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, [rudeberdeev@rambler.ru](mailto:rudeberdeev@rambler.ru); **Р. М. Гарипов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, [rugaripov@rambler.ru](mailto:rugaripov@rambler.ru).

© **E. N. Mochalova** - Ph.D. in Science, Associate Professor, Department technology of processing of polymers and composite materials KNRTU, [trpkml@kstu.ru](mailto:trpkml@kstu.ru); **A. I. Khasanov** - Ph.D. in Science, Associate Professor, Department of Technology of printing processes and film photographic materials KNRTU, [b-100lab@mail.ru](mailto:b-100lab@mail.ru); **R. Ya. Deberdeev** - Doctor in Science, Full Professor, Department technology of processing of polymers and composite materials KNRTU, [rudeberdeev@rambler.ru](mailto:rudeberdeev@rambler.ru); **R. M. Garipov** - Doctor in Science, Full Professor, Department of Technology of printing processes and film photographic materials KNRTU, [rugaripov@rambler.ru](mailto:rugaripov@rambler.ru).