

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 диэтилентриамина (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^oC в течение 1,5 месяцев и высокотемпературное отверждение при 80^oC. 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/см² 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 жидкости, хорошо смачивающей полимер, использовали гексан. Структуру трехмерной полимерной матрицы описывали эффективной плотностью сшивки, характеризуемую по Флори числом эффективно сшитых цепей ν 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^oC. 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_∞ , плотности ρ_{20} и эффективной плотности сшивки ρ_s 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_∞ , ρ_s 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 ρ_s 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_∞ , плотности ρ_{20} и эффективной плотности сшивки ν_s , образцов на основе олигомера ЭД-20, содержащих модификатор ПЭФ-3А (низкотемпературное отверждение при 20-22 $^{\circ}$ C в течении 1,5 месяцев)

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

*Для образцов на основе чистого олигомера ЭД-20, отвержденных ДЭТА, при низко-температурном отверждении при 20-22 $^{\circ}$ C в течение 1,5 месяцев значение температуры стеклования T_g составило 54 $^{\circ}$ C, модуля высокоэластичности E_∞ - 13,75 МПа, плотности ρ_{20} - 1178 кг/м³, и эффективной плотности сшивки ν_s - 2,391 кмоль/м³. Рис. 2 - Термомеханические кривые образцов на основе олигомера ЭД-20, отвержденных ДЭТА, содержащих 0,3 мольн. доли ПЭФ-3А. Время термообработки при 80 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C. Выбор режима получения образцов в данном случае обусловлен тем, что при прогреве при более высоких, но умеренных температурах (80-90 $^{\circ}$ C) 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 $^{\circ}$ C 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 $^{\circ}$ C 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 80оС Использование термообработки модифици-рованных 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.