

МІЖМОЛЕКУЛЯРНА РУХЛИВІСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ НА ПОВЕРХНІ АЕРОСИЛУ МОДИФІКОВАНОГО ДИЕТИЛЕНГЛІКОЛЕМ

Ф.Г. Фабуляк

Доктор хімічних наук, професор*

Контактний тел.: 093-715-85-15;

Л.Д. Масленнікова

Професор*

Контактний тел.: 063-769-53-32

Д.В. Карандей*

Контактний тел.: 099-338-27-12

E-mail: denis_karandej@mail.ru

І.С. Слободянюк*

Контактний тел.: 063-738-06-73

E-mail: ivan_slobodyanyuk@ukr.net

*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, 03680

Проведено дослідження впливу аеросилу, модифікованого діетиленгліколем (АДЕГ), на релаксаційну поведінку епоксидної смоли. Установлено, що макромолекули АДЕГу входячи в міжмолекулярний простір епоксидної смоли створюють умови збільшення гнучкості макромолекул модифікованого полімеру
Ключові слова: епоксидна смола, АДЕГ

Проведено исследование влияния аэросила, модифицированного диэтиленгликолем (АДЭГ), на релаксационное поведение эпоксидной смолы. Установлено, что макромолекулы АДЭГа, входя в межмолекулярное пространство эпоксидной смолы, создает условия увеличения гибкости макромолекул модифицированного полимера

Ключевые слова: эпоксидная смола, АДЭГ

A study the effect of aerosil modified with diethylene glycol (ADEG) on relaxing behavior of epoxy resin. It was established that macromolecules ADEGA going into the intermolecular space of epoxy will create conditions for increasing the plasticity of the macromolecules of the modified polymer

Key words: epoxy resin, ADEG

1. Вступ

У науці про полімери в останні роки на одне з перших місць виноситься проблема створення нових полімерних композитів. Це матеріали на основі полімерів і наповнювачів різної природи (органічної та неорганічної, скляних і синтетичних волокон, кварцу, аеросилу та ін.). Розробка наукових основ отримання таких матеріалів має принципове значення: вона дозволяє значно розширити коло полімерних матеріалів і різноманітність їх фізико-механічних властивостей на основі створених промисловістю. Звісно, що кожен раз, коли виникає необхідність у матеріалі з новим комплексом властивостей, не можна по-новому синтезувати нові полімери і розвивати їх виробництво, так як це досить складний, дорогий та довгий шлях, який не завжди увінчується успіхом. Фізична модифікація існуючих полімерів, їх комбінація з речовинами іншої природи та іншої структури – це один із перспективних шляхів вирішення даної проблеми.

Епоксидні полімери мають такий комплекс властивостей (адгезійних, механічних, електричних та ін.), який у багатьох випадках робить їх незамінними в створенні клеїв, лакофарбових покриттів, компаундів і армованих пластиків. Завдяки цьому епоксидні смоли зайняли важливе місце у виробництві ряду

промислових полімерних матеріалів. Це відноситься не стільки до об'єму їх виробництва, скільки до їх ролі, оскільки у ряді випадків епоксидні смоли використовують для створення найбільш відповідальних виробів. Проте наряду з усіма перевагами виробам на основі епоксидної смоли властиві і певні недоліки: крихкість та мала ударна міцність, здатність до розтріскування. Дослідження внутрішньої структури та рухливості макромолекул епоксидної смоли модифікованої АДЕГом є необхідною умовою розроблення нових полімерних матеріалів.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

До епоксидних смол відносять сполуки що містять більше одної епоксидної (етиленоксидної, гліцидилової) груп, які розміщені на кінцях або уподовж основного ланцюга молекули або в кільці аліцикла.

Завдяки високій реакційної здатності епоксидні групи взаємодіють з багатьма поліфункціональними сполуками з утворенням полімерів просторової будови. Клас епоксидних сполук дуже широкий, проте в промисловості як основні матеріали типу клеїв, лакофарбових і інших матеріалів знайшли застосування головним чином продукти взаємодії різних діолів (дифенолів, диоксибензолів) і поліфенолів із

епіхлоргідрином. Це олигомерні продукти з середніми молекулярними масами від 300 до 4000. Серед них домінує положення займають так звані діанові смоли (рис. 1).

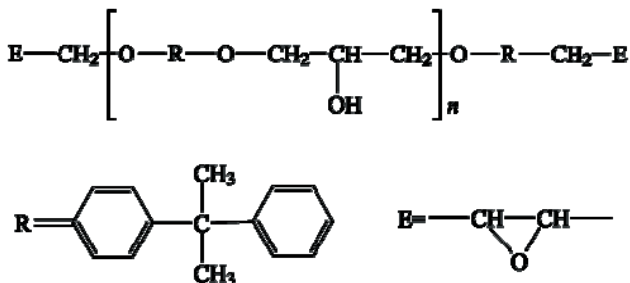


Рис. 1. Структурна формула діанової смоли



Рис.2. Структурна формула епоксидних складно ефірних лігомерів

До епоксидних смол відносять і аліциклічні сполуки, що мають декілька епоксидних груп, з яких хоча б одна знаходиться в циклі. Це в основному не олігомери, а індивідуальні сполуки, які отримують окисленням органічних молекул з ненасиченими зв'язками. Таким же шляхом отримують і олигомерні епоксидовані поліолефіни, в молекулах яких епоксидні групи розміщені уздовж основного ланцюга (рис. 2).

При дослідженні полімерів велика увага приділяється їх релаксаційним властивостям. Різні фізичні і експлуатаційні характеристики полімерів (діелектричні, механічні, такі як ударна міцність, зносостійкість та ін.) зв'язані з їх релаксаційними властивостями, які визначаються молекулярною рухливістю ланцюгів. Рухливість молекул і їх структурних елементів, що є передусім функцією температури, залежить не лише від хімічного складу і будови ланки молекули, що повторюється, але і від морфології макромолекул.

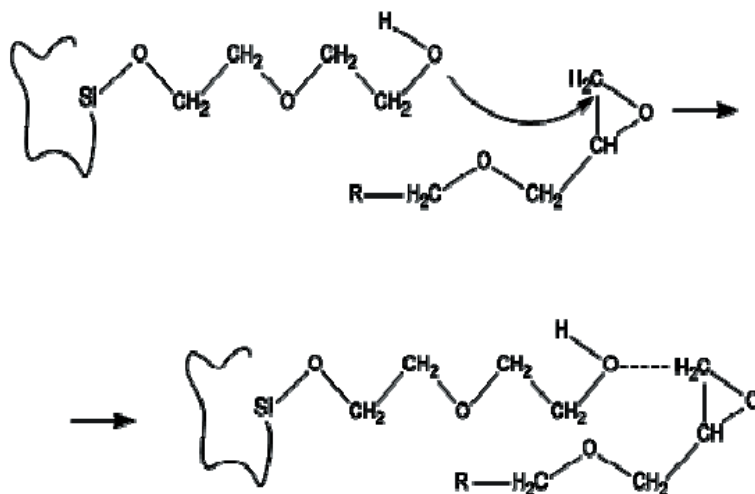
Для аморфних полімерів, до яких відносяться і епоксидні, встановлена наявність двох основних видів релаксаційних процесів. Перший пов'язаний з кооперативним рухом сегментів макромолекул, що реалізується при переході із склоподібного стану у високоеластичний. У разі використання діелектричної (чи дипольною) релаксації даний процес називають дипольно-сегментальним. Він охоплює досить великі молекулярні об'єми і супроводжується зміною конформації ланцюгів. Другий вид релаксаційних процесів пов'язаний з коливаючим або обертовим рухом окремих угруповань основного або бокового ланцюгів. Ці процеси локалізуються в менших молекулярних об'ємах і називаються дипольно-груповими.

3. Експериментальна частина

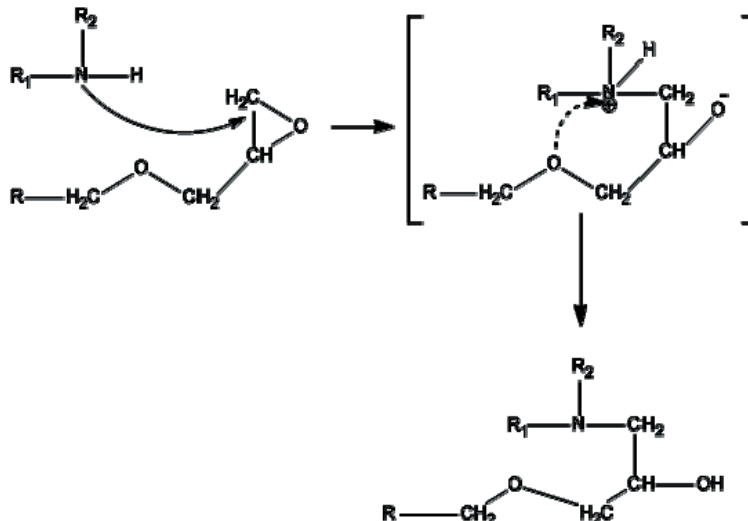
Для досліду було взято епоксидну смолу, в якості наповнювача – аеросил, модифікований діетиленгліколем, в якості затверджувача – поліетиленполіамін (ПЕПА). Досліди проводилися, для винайдення оптимальної концентрації АДЕГу, при якій модифікований полімер володітиме більшою еластичністю, удароміцністю і меншою крихкістю. Тому АДЕГ у епоксидну смолу вводився у невеликій кількості від 0,1 до 0,5%. В результаті досліджень були отримані графіки залежностей тангенса кута діелектричних втрат від частоти для отриманих композицій.

При додаванні до епоксидної смоли затверджувача, яким є поліетиленполіамін і наповнювача АДЕГу на першій стадії реакції відбувається взаємодія АДЕГу з епоксидними сполуками, а потім, на другій стадії, затвердження поліетиленполіаміном.

Взаємодія АДЕГу з епоксидними сполуками відбувається за наступним механізмом:



Механізм затвердження поліетиленполіаміном: Так як відбувається фізична взаємодія групи –



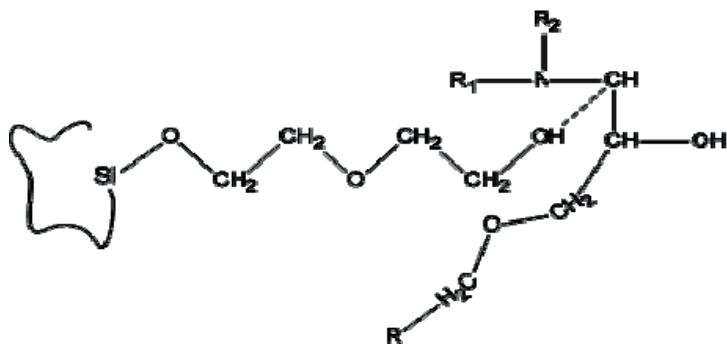


Рис. 3. Структура модифікованої епоксидної макромолекули

$\text{NH}_2(\delta^+)$ затверджувача з δ^- - $\text{O}-\text{CH}_2$ чи епоксидної ланки групи однієї макромолекули епоксидної смоли, а інша молекула цієї смоли взаємодіє з групою $-\text{OH}$ АДЕГу, то це приводить до того, що молекула АДЕГу частково або повністю знаходиться між макромолекулами епоксидної смоли.

В ході експерименту було досліджено зміну $\text{tg}\delta$ від частоти f при різній концентрації наповнювача АДЕГу від 0 до 0,5%, що дало змогу проаналізувати релаксаційні процеси макромолекули епоксидної смоли.

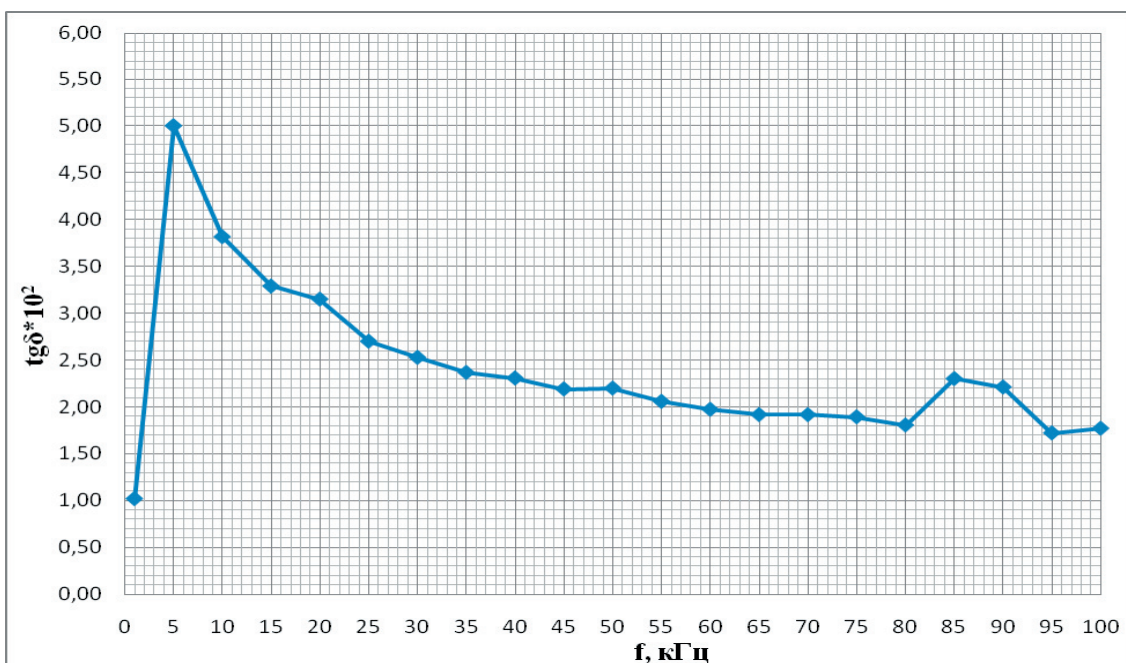


Рис. 4. Залежність зміни $\text{tg}\delta$ від частоти f для затвердженої епоксидної смоли

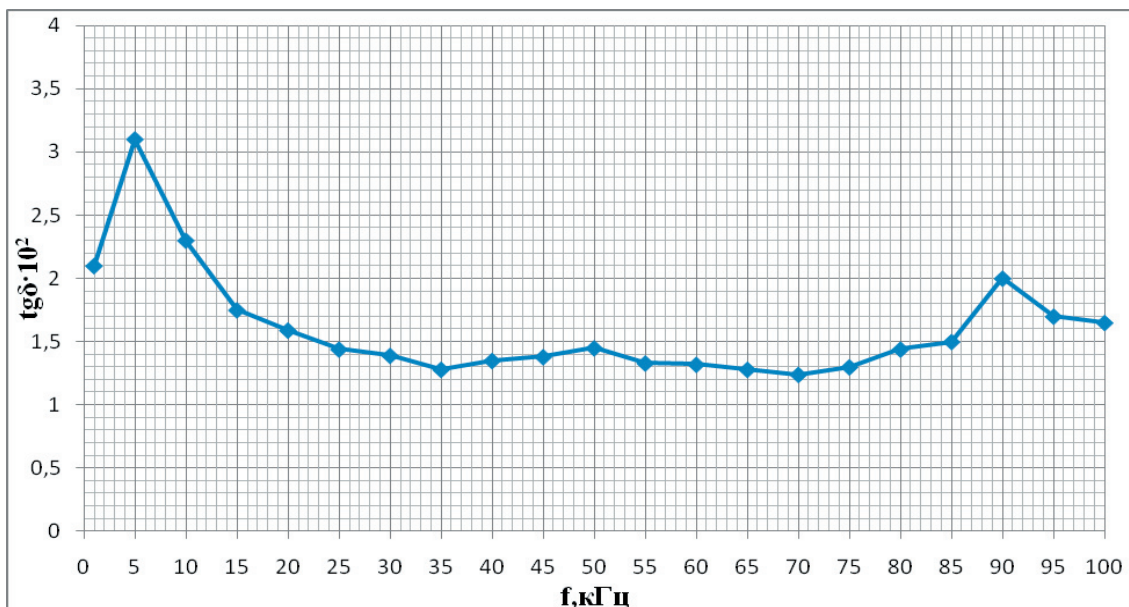


Рис. 5. Залежність зміни $\text{tg}\delta$ від частоти f для епоксидної смоли з вмістом АДЕГу 0,1%

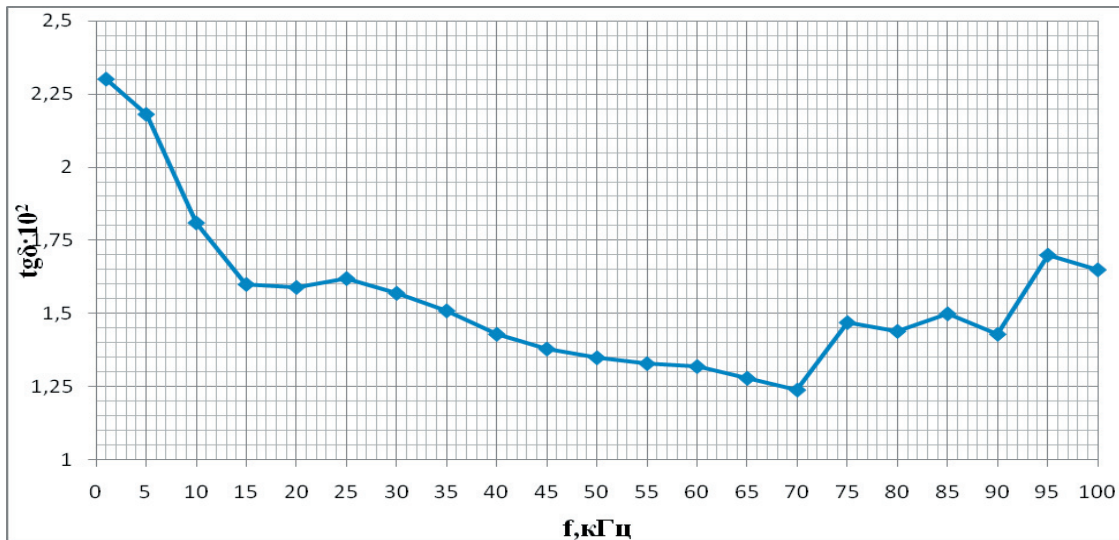


Рис. 6. Залежність зміни tgδ від частоти f для епоксидної смоли з вмістом АДЕГу 0,2%

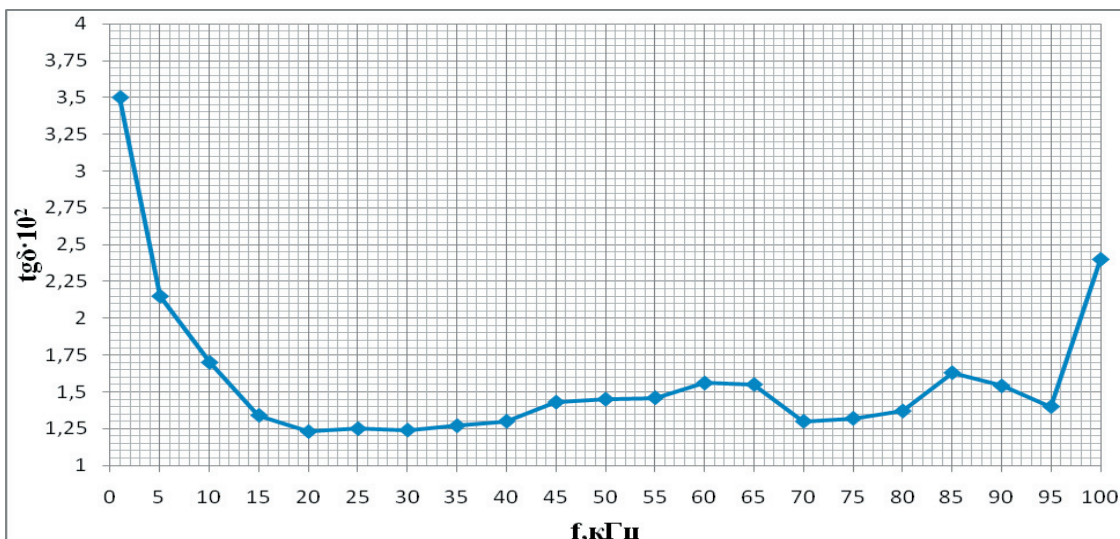


Рис. 7. Залежність зміни tgδ від частоти f для епоксидної смоли з вмістом АДЕГу 0,3%

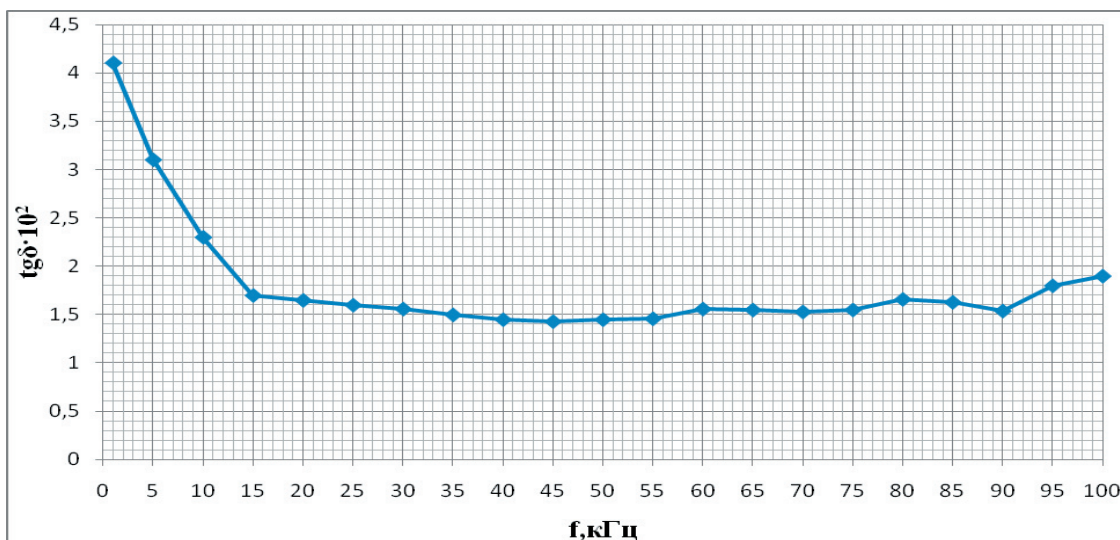


Рис. 8. Залежність зміни tgδ від частоти f для епоксидної смоли з вмістом АДЕГу 0,4%

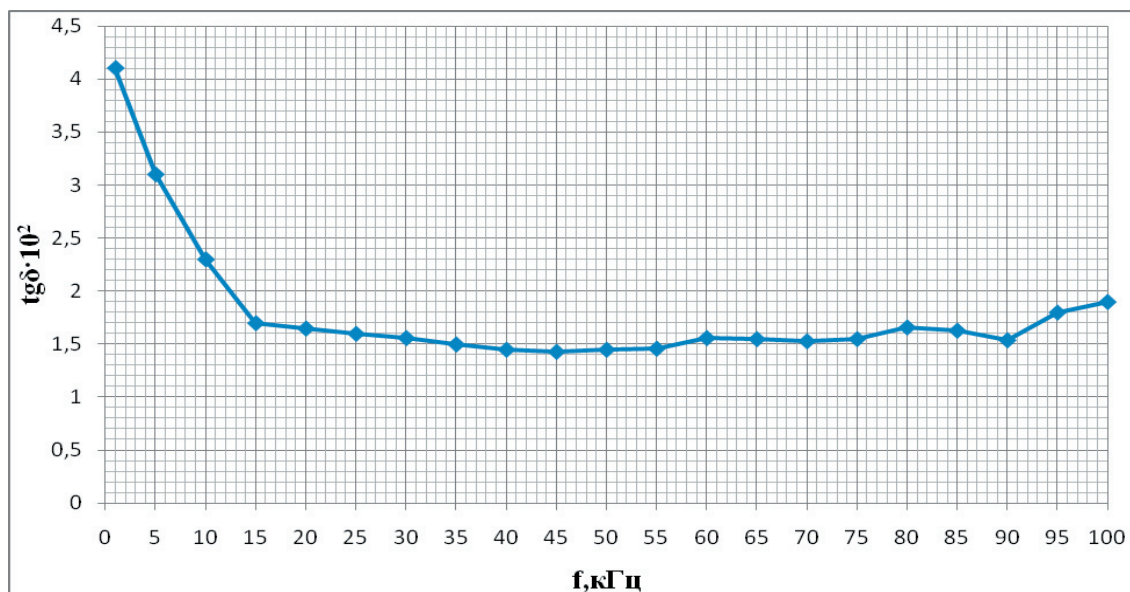


Рис. 9. Залежність зміни tgδ від частоти f для епоксидної смоли з вмістом АДЕГу 0,5%

Для фонового зразка епоксидної смоли дипольно-сегментальні процеси релаксації проявляються при частоті – 20 кГц, дипольно-групові при 85кГц, а при 50 кГц виникають вузли між дипольно-сегментальними і дипольно-груповими втратами, тобто вони є проміжними. Потрібно підкреслити, що при збільшенні концентрації АДЕГу від 0,1 до 0,3% бачимо зменшення величини діелектричних втрат для процесу дипольно-сегментальної релаксації, що обумовлює збільшення рухливості сегментів модифікованого полімеру. При подальшому збільшенні концентрації до 0,5% дипольно-сегментальні процеси релаксації перестають явно проявлятися, що вказує на утворення уже жорсткої внутрішньомолекулярної структури.

Шириною лінії дипольно-групової релаксації на отриманих графіках є діапазон частот від 75 до 100 кГц при різних концентраціях АДЕГу, що дає можливість різної просторової орієнтації полярних груп ОН– у макроланцюзі полімеру.

Найбільший інтерес представляє собою графік залежності зміни tgδ від частоти f для епоксидної смоли з вмістом АДЕГу 0,3%, оскільки його аналіз дає підстави говорити про покращення рухливості сегментів, яке чітко проявляється при частоті 25 кГц. Механізм покращення рухливості полягає в тому, що макромолекули АДЕГу входять в міжмолекулярний простір епоксидки з розміщенням їх по довжині ма-

кромолекул, створюючи умови збільшення гнучкості макромолекул епоксидної смоли, що приводить до збільшення рухливості груп і сегментів сітки полімеру, що явно свідчить про збільшення еластичності, удароміцності і зменшення крихкості.

4. Висновки

1. Проведено дослідження впливу аеросилу, модифікованого диетиленгліколем, на релаксуючу поведінку епоксидної смоли. Додавання аеросилу, модифікованого диетиленгліколем, призводить до зміщення процесів релаксації в сторону високих частот.

2. Установлено, що макромолекули аеросилу, модифікованого диетиленгліколем, входячи в міжмолекулярний простір епоксидної смоли створюють умови збільшення гнучкості макромолекул епоксидної смоли, що приводить до збільшення рухливості груп і сегментів сітки модифікованого полімеру.

3. Було знайдено найбільш оптимальну концентрацію наповнювача епоксидної смоли аеросилу, модифікованого диетиленгліколем, яка становить 0,3%, і при якій модифікований полімер володіє більшою еластичністю, удароміцністю і меншою крихкістю, що дає можливість його більш широкого застосування.

Література

1. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М., Химия, 1982. – 232 с.
2. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях [Текст] / Ф.Г. Фабуляк. – Киев : Наук. Думка, 1983. – 144 с.