

УДК 678. 686. 01:661.862:546.185

Термомеханічні властивості епоксидноалюмофосфатних композицій, наповнених гідроксидом алюмінію

Є.В. Лебедєв, М.І. Шандрюк, О.В. Зінченко, Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Показано, що термомеханічні та структурно-молекулярні параметри епоксидноалюмофосфатних композицій, отриманих взаємодією епоксидної смоли ЕД-20 з отверджувачем (кислим алюмофосфатом) за наявності наповнювача (гідроксиду алюмінію) залежать від вмісту отверджувача та наповнювача.

Епоксидні полімери завдяки широкому спектру цінних властивостей та умов застосування посідають провідне місце серед сучасних полімерних матеріалів [1, 2]. Отверджувач – важливий фактор, який визначає структуру та властивості епоксидних композитів. Ним, крім традиційних, можуть бути олігомери як органічної, так і неорганічної природи [3–5]. Вперше нами було показано [6], що неорганічний олігомер – кислий алюмофосфат (АФ) можна використовувати як отверджувач епоксидних олігомерів. При використанні АФ як отверджувача епоксидних композицій за наявності наповнювача – гідроксиду алюмінію (ГА), отримані нами епоксидноалюмофосфатні композиції (ЕАФК) мають підвищену міцність і здатні до самогасіння [7].

Відомо, що термомеханічні властивості відображають особливості структурно-молекулярної організації полімерів [8]. Термомеханічні криві дають змогу розраховувати параметри сітчастої структури полімеру, а саме M_c – молекулярну масу сегмента між вузлами сітки і n_c – концентрацію вузлів в одиниці об'єму, тобто характеристики щільності сітки полімеру [9]. У зв'язку з цим мета даної роботи – дослідження впливу АФ неорганічного отверджувача та ГА як наповнювача на термомеханічні властивості ЕАФК і, відповідно, на параметри їхньої молекулярної структури.

Об'єктом дослідження були епоксидні композиції на основі дигліцидилового ефіру дифенілолпропану (олігомер ЕД-20 ДСТ України 2093) і АФ з модулем $P_2O_5 : Al_2O_3 = 4,0$, який синтезували згідно з [10]. ЕАФК отримували при змішуванні ЕД з АФ при різних співвідношеннях реагентів ЕД:АФ, рівних 90:10; 85:15; 80:20 і 70:30 % мас., в яких співвідношення епоксидних груп і активних атомів водню було відповідно 2,56:1,00; 1,60:1,00; 1,13:1,00 і 0,66:1,00. Наповнювач – ГА попередньо вносили в епоксидну смолу. ЕАФК затверджували в масі протягом доби за температури 20 °С, потім за температури 80 °С протягом 3 год.

Вимірювання термомеханічних властивостей отриманих ЕАФК проводили на приладі оригінальної конструкції за тиску на зразок $F=0,1$ МПа і швидкості нагрівання 2,5 град./хв. Зразки для випробувань мали форму диска діаметром 10 і товщиною 1 мм. Отримані дані подано у вигляді залежності відносної деформації $L(\%)$ від температури. Відносну деформацію визначали за рівнянням:

$$L = (\Delta l / l_0) \cdot 100,$$

де: l_0 – початкова товщина зразка, мкм; Δl – зміна розмірів зразка в процесі деформації від температури, мкм.

Рівноважний модуль високоеластичності (E_c , кг/см²) розраховували за рівнянням:

$$E_c = F / (\Delta l / l_0) = (F / L) \cdot 100,$$

де: L_c – рівноважна еластична деформація.

Молекулярну масу сегмента (відрізка ланцюга між вузлами сітки) сітчастого полімеру (M_c , кг/моль), визначали за співвідношенням:

$$M_c = 3R \cdot \rho \cdot T_c / E_c,$$

де: ρ – густина полімеру, г/см³; R – універсальна газова стала, що дорівнює 84,8 (кг·см)/(моль·К); T_c – температура переходу в високоеластичний стан, К.

Кількість сегментів в одиниці об'єму (n_c , моль/см³) дорівнює ρ / M_c .

Температуру склування (T_g) визначали екстраполяцією на вісь температур прямолінійного відрізка ділянки термомеханічної кривої, яка відповідає переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний (рис. 1). Температуру переходу в пластичний стан (T_n) визначали як точку перетину прямолінійного відрізка, що подовжує область високоеластичності з прямолінійним відрізком, який співпадає з ділянкою термомеханічної кривої, яка відповідає переходу полімеру у вязкотекучий стан (рис. 1).

На рис. 1 зображено термомеханічні криві епоксидних композицій різного складу та співвідношення компонентів, які мають вигляд, типовий для просторових полімерів. На кривих можна виділити три

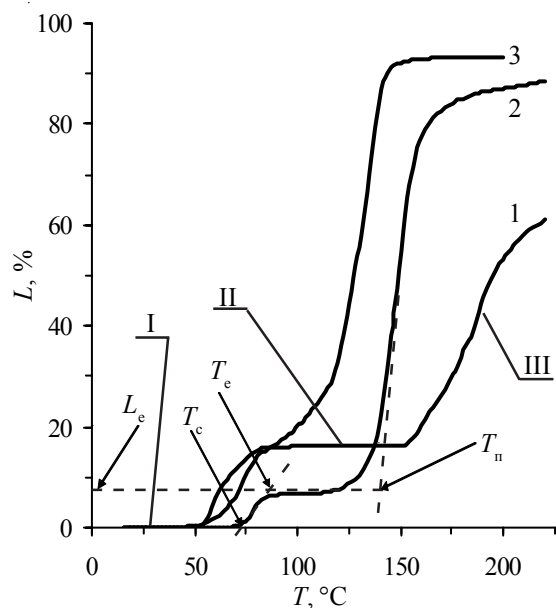


Рис. 1. Термомеханічні криві епоксидних композицій при співвідношенні компонентів ЕД:АФ, рівному: 90:10 (1), 80:20 (2) і 70:30 (3)

характерні температурні області деформації полімеру: I – склоподібного стану, II – високоеластичності та III – області руйнування просторової сітки (пластичного стану) (рис. 1). В табл. 1 наведені значення температури склування T_g та переходу в пластичний стан T_n , значення рівноважного модуля високоеластичності E_e , молекулярної маси міжвузлових сегментів M_c та концентрації сегментів n_c . З рис. 1 і табл. 1 видно, що масова доля отверджувача істотно впливає на термомеханічні властивості та параметри молекулярної структури епоксидних композицій. Епоксидна композиція, затверднена 10 % АФ, має $T_g=53$ °С, велике плато високоеластичності і $n_c=0,69 \cdot 10^{-3}$ моль/см³, що вказує на малу кількість вузлів зшивання. Збільшення вмісту АФ у композиції до 20 % приводить до зростання температури склування ($T_g=73$ °С), модуля високоеластичності та густини зшивання полімерної матриці ($n_c=1,67 \cdot 10^{-3}$ моль/см³). Однак, при вмісті АФ 30 % в'язкопружні властивості композиції змінюються, плато високоеластичності слабо виражене і швидко переходить у в'язкотекучий стан. Композиція має низькі значення температури склування $T_g=65$ °С, модуля високоеластичності та густини просторової сітки ($n_c=0,68 \cdot 10^{-3}$ моль/см³).

Дослідження зміни динамічної в'язкості ЕАФК

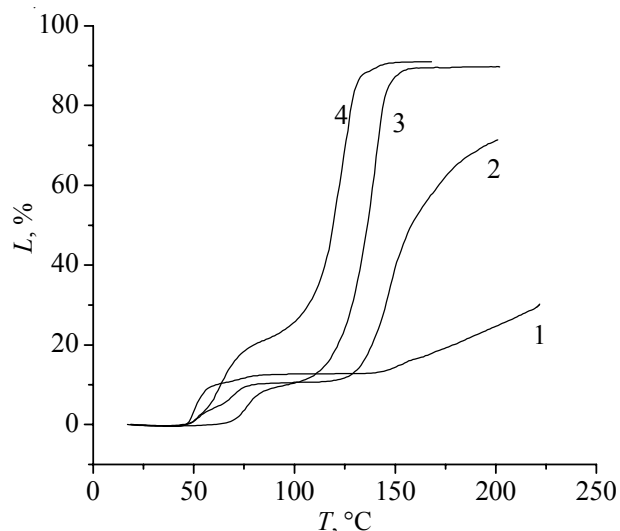


Рис. 2. Термомеханічні криві ЕАФК, наповнених 20 % мас. ГА при співвідношенні ЕД:АФ, рівному: 90:10 (1), 85:15 (2) 80:20 (3) і 75:25 (4)

від часу показало, що зі збільшенням вмісту АФ зменшується час гелеутворення t^* епоксидної композиції (табл. 1). Згідно з [11–13] при формуванні зшитого епоксидного полімеру відбуваються процеси лінійного зв'язування макромолекул, утворення макрогелю і полімеру тривимірної структури. Зменшення часу гелеутворення з підвищенням частки багатofункціонального АФ отверджувача свідчить про збільшення швидкості перебігу I та II стадій процесу полімеризації. Зменшення T_g , E_e та густини зшивання полімерної сітки при 30 %-вому вмісті АФ наслідок того, що отверджувач є в надлишку, а це сприяє надто швидкому зростанню в'язкості (t^* найменший, табл. 1) і формуванню просторової сітки зі значно меншою рухливістю макромолекул на перших етапах процесу полімеризації, та наступного зменшення загального ступеня зшивання.

Результати вивчення залежності термомеханічних властивостей ЕАФК від вмісту отверджувача за наявності 20 % ГА в композиції ілюструє рис. 2. Відповідні термомеханічні та структурно-молекулярні параметри просторової сітки полімерів наведені в табл. 2. Введення 20 % ГА в епоксидну композицію з вмістом 10 % АФ приводить до зниження T_g (46 °С), зменшення рівня високоеластичної деформації та температури переходу в пластичний стан ($T_n=140$ °С, табл. 2) порівняно з ненаповненою композицією (табл. 1). Таке зменшення T_g , T_e і T_n наповненої

Таблиця 1. Залежність параметрів молекулярної структури та часу гелеутворення при швидкості зсуву 150 с⁻¹ алюмофосфатних композицій від вмісту отверджувача АФ

Композиції	T_g , °С/К	T_e , °С/К	E_e , кг/см ²	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^3$, моль/см ³	T_n , °С/К	t^* , хв.
ЕД-АФ=90-10	53/326	82/355	62	1,835	0,69	165/438	46
ЕД-АФ=80-20	73/346	83/355	151	0,774	1,6	158/431	26
ЕД-АФ=70-30	65/338	77/350	52	2,409	0,58	116/389	18

Таблиця 2. Залежність термомеханічних властивостей та структурно-молекулярних параметрів ЕАФК від вмісту отверджувача за наявності 20 % наповнювача ГА

Композиції	T_c , °C/K	T_g , °C/K	E_c , кг/см ²	M_c , кг/моль	$n_c \cdot 10^3$, моль/см ³	T_p , °C/K
ЕД-АФ=90-10	46/319	60/333	83	1,327	0,98	140/413
ЕД-АФ=85-15	50/323	75/342	100	1,167	1,13	130/403-
ЕД-АФ=80-20	72/345	85/358	105	1,279	1,10	123/396
ЕД-АФ=75-25	53/326	72/345	50	2,538	0,57	110/383

Таблиця 3. Залежність термомеханічних і молекулярно-структурних параметрів від вмісту наповнювача ГА ЕАФК, отриманих при співвідношенні ЕД:АФ=90:10

ГА, %	T_c , °C/K	T_g , °C/K	E_c , кг/см ²	M_c , кг/моль	$n_c \cdot 10^3$, моль/см ³	T_p , °C/K
5	43/316	58/331	50	2,132	0,59	140/413
10	46/319	58/331	67	1,616	0,80	142-/415
20	47/320	60/333	83	1,315	0,99	142/415
30	45/318	58/331	71	1,624	0,84	146/419
40	42/315	57/330	71	1,655	0,85	148/421

композиції може бути наслідком вкладу міжфазних шарів, що з'являються із введенням наповнювача. З іншого боку, зростання E_c до 83 кг/см², зменшення M_c і збільшення густини зшивання полімерної матриці з введенням наповнювача (табл. 2) може бути наслідком додаткового фізичного структурування полімерної системи наповнювачем.

З рис. 2 видно, що в композиції за наявності 15 % отверджувача дещо збільшуються T_c і T_g , помітно зростає E_c , зменшується величина M_c міжвузлових сегментів і збільшується густина зшивання полімерної матриці n_c . Найбільше значення T_c має композиція за наявності 20 % наповнювача та 20 % отверджувача (табл. 2). Слід зауважити, що композиція за наявності 15 і 20 % отверджувача АФ і 20 % ГА мають близькі значення E_c , M_c міжвузлових сегментів і кількості сегментів в одиниці об'єму (табл. 2).

Збільшення T_c епоксидномофосфатної системи за наявності 20 % ГА і 20 % АФ порівняно з аналогічною композицією з 15 %-вим вмістом АФ, які мають однакову концентрацію вузлів зшивання, можна пояснити реалізацією процесу фізичного структурування полімерної системи під впливом наповнювача. В цьому разі, при оптимальній концентрації наповнювача, в полімерній системі формується фізична сітка коагуляційної природи, вузлами якої виступають частинки наповнювача, що і приводить до підвищення T_c цієї системи. Аналогічний ефект описаний в [9] для епоксидної системи, наповненої аеросилом і графітом.

Збільшення вмісту АФ до 30 % в композиції за наявності 20 % наповнювача приводить до зменшення T_c , E_c та густини просторової сітки (рис. 2, табл. 2). Плато високоеластичності цієї композиції слабо виражене і швидко переходить у в'язкотекучий стан. У такій системі, як і в ненаповненій, надлишок отверджувача та наявність наповнювача сприяють надто швидкому формуванню просторової сітки. Формування такої сітки

веде до обмеження рухливості елементів полімерної матриці та до зменшення концентрації вузлів зшивання.

Як видно з табл. 1 і 2 в ненаповнених і наповнених 20 % ГА ЕАФК помітно зменшуються температури переходу в пластичний стан.

Варіювання вмісту ГА від 5 до 40 % в епоксидних композиціях з вмістом 10 % АФ приводить до зміни характеру термомеханічних кривих порівняно з ненаповненою системою (рис. 3), незначних змін температури склування і високоеластичного стану (табл. 3). Деяке зростання E_c і густини зшивання спостерігається за наявності 20 % ГА (табл. 3). Найнижчі значення E_c і густини зшивання має композиція за наявності 5 % ГА (табл. 3). Плато високоеластичності більш виражені, а пластична течія значно менша (40 % деформації за 200 °C проти 60 % для ненаповнених композицій). Крім

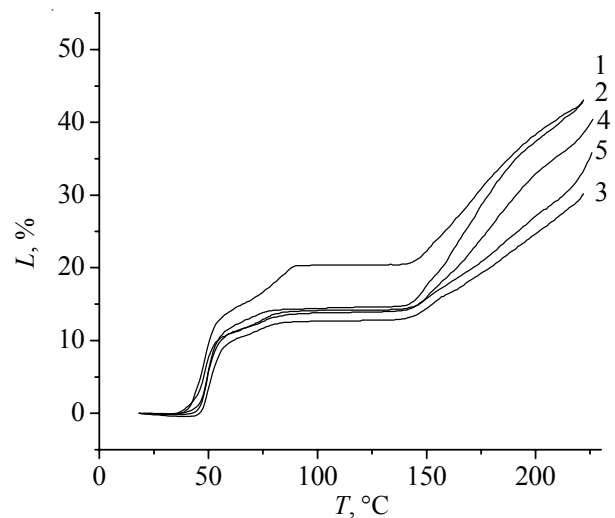


Рис. 3. Термомеханічні криві ЕАФК при співвідношенні ЕД:АФ, рівному 90:10, наповнених ГА в кількості : 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4) і 40 % (5)

того в районі плато високоеластичності з'являється ще один перехід, найбільш явно виражений при 5 %-вому вмісті ГА (рис. 3). Температура переходу в пластичний стан ($T_{\text{п}}$) корелює із вмістом наповнювача.

Термомеханічні та структурно-молекулярні параметри немонотонно залежать від вмісту неорганічного отверджувача АФ та мінерального наповнювача ГА. Тривимірна структура полімеру з найбільшою густиною

зшивання реалізується при співвідношенні органічна фаза / неорганічний отверджувач, рівному 80/20, що зумовлено оптимальною швидкістю процесу полімеризації в цьому разі. Залежність параметрів від вмісту наповнювача ГА слабка, але найістотніший вплив спричиняє вміст 20 % наповнювача, що можна пояснити утворенням фізичної сітки зв'язків за його наявності.

Література

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. –М.: Химия, 1982. –232 с.
2. Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи. –М.:Химия, 1979. –192 с.
3. Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – № 3. – С. 80–86.
4. Лебедев Є.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В., Храновський В.О., Котик К.А. // Композиц. полімер. матеріали. –2002. –**24**, № 1. – С. 33–35.
5. Белоус Н.Х., Дубкова В.И. // Сб. докл. междунар. научн.-техн. конф. "Полимерные композиты 2000". – Гомель: ИММС НАНБ, 2000. – С. 187–190.
6. Пат. 55892А(UA), МКВ⁶ С 09 J 163/10. Епоксидний клей холодного отвердіння / Є.В. Лебедев, М.І. Шандрук, О.В. Зінченко. – Оpubл.15.04.2003. – Бюл. № 4.
7. Пат. 18951U (UA), МКВ⁶ С08 L 63/02; С08 К 3/16; С08 К 5/17; С08 К 5/20. Вогнестійка композиція / Є.В. Лебедев, М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, В.Д. Єжова. – Оpubл. 15.11.2006. – Бюл. № 11.
8. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханічний аналіз полімерів. – М.: Наука, 1979. – 233 с.
9. Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В. // Полімер. журн. – 2005. – № 4. – С. 268–271.
10. Сычев М.М. Неорганические клеи. –Л.: Химия, 1986. –152 с.
11. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А – 1998. – **40**, № 7. – С. 1104–1109.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. –217 с.
13. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Кожина В.А., Зайцев Ю.С., Яровая Е.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1989. – **31**, № 12. – С. 2538–2543.

Надійшла до редакції 27 листопада 2007 р.

Термомеханические свойства эпоксиалюмофосфатных композиций , наполненных гидроксидом алюминия

Є.В. Лебедев, М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Показано, что термомеханические и структурно-молекулярные параметры эпоксиалюмофосфатных композиций , полученных взаимодействием эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем (кислым алюмофосфатом) в присутствии наполнителя (гидроксида алюминия) зависят от содержания отвердителя и наполнителя.

The thermomechanical parameters of epoxyalumophosphate composites filled of aluminium hydroxide

E.V. Lebedev, M.I. Shandruk, O.V. Zinchenko, Ye.P. Mamunya, M.V. Yurzhenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

It has been shown that the thermomechanical and structural-molecular parameters of epoxyalumophosphate composites which were obtained by interaction epoxy resin ED-20 with hardener (acid alumophosphate) in the presence of filler (aluminium hydroxide) depend on content of hardener and filler