

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИКОХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ
ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО
МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин,
М. К. Пактер, Р. В. Кучер

ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К., Кучер Р. В.; Отв. ред. Греков А. П.; АН УССР. Отд-ние физикохимии и технологии горючих ископаемых Ин-та физ. химии им. Л. В. Писаржевского; Мин-во жим. пром-сти. Укр. НИИ пласт. масс.— Киев: Наук. думка, 1990.— 200 с.— ISBN 5-12-001431-3.

В монографии рассматриваются классификация и физикохимия эпоксидных олигомеров, структурная организация полимеров на их основе, процессы формирования полимерной сетки и микроструктуры. Приводятся оригинальные данные о структуре и свойствах ударопрочных материалов на основе эпоксиполимеров, их смесей с термоэластопластиками и теплостойкими полигетероариленами. Описан ассортимент клеев на основе этих систем.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся проблемой эпоксидных смол и материалов на их основе, а также широкого круга специалистов в области химии и физики полимеров.

Ил, 70. Табл. 42. Библиогр.: с. 178—198.

Утверждено к печати ученым советом
Отделения физикохимии и технологии горючих ископаемых
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Редакция химической литературы

Редактор *М. Н. Гусарь*

Научное издание

**Зайцев Юрий Сергеевич, Кочергин Юрий Сергеевич,
Пактер Михаил Константинович, Кучер Роман Владимирович**

Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции

Оформление художника *В. Б. Бродского*. Художественный редактор *В. П. Кузь*.
Технический редактор *И. А. Ратнер*. Корректоры *М. Т. Кравчук, Э. Я. Белоко-*
пцова, Л. Н. Лембак

ИБ № 10724

Сдано в набор 06.10.89. Подп. в печ. 12.03.90. БФ 02033. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1.
Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 12,5. Усл. кр.-отт. 12,5. Уч.-изд. л. 14,95. Тираж 1110
экз. Зак. № 9—3351. Цена 3 р. 30 к.

Издательство «Наукова думка». 252601, Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объедине-
ния «Полиграфкига». 252057 Киев ул. Довженко, 3 в Нестеровской городской типографии.
292310. Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8. Зак. 1632.

Э 170600000-171
М221(04)-90 262-90

ISBN 5-12-001431-3

Материалы на основе эпоксидных олигомеров — эпоксиполимеры и композиты с эпоксиполимерной матрицей — обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств. Высокая адгезия ко многим материалам, малая усадка в процессе отверждения, хорошие электроизоляционные свойства, химическая стойкость, высокая прочность, малая ползучесть под нагрузкой — все это обеспечивает их успешное использование в различных отраслях народного хозяйства.

Впервые эпоксидные олигомеры (смолы) получил швейцарский ученый Кастан (1936 г.) в результате реакции дифенилолпропана с эпихлоргидрином, а первые торговые марки смол Аралдит на основе этих компонентов разработаны в 1946 г. фирмой «Циба». Дальнейшее развитие производства и расширение областей применения эпоксидных смол происходили очень быстро, появились новые типы диановых и других смол, отвердителей и композиций. В настоящее время в СССР выпускается 27 марок литьевых и пропиточных смол. Разработано 92 марки отвердителей для эпоксидных смол. Наиболее крупными отраслями-потребителями их являются электротехническая, электронная, радиотехническая, химическая промышленность, авиация, судостроение, машиностроение и строительство.

Мировое производство эпоксидных смол непрерывно растет, а области применения расширяются. Вполне естественно, что эти тенденции связаны с повышением интереса к физикохимии эпоксидных смол и эпоксиполимеров, прежде всего количественному описанию их структурной организации и ее связи со свойствами.

Предлагаемая монография с единых позиций рассматривает весь комплекс вопросов — от классификации эпоксидных олигомеров до их практического применения в составе клеевых композиций. Авторы использовали в значительной мере собственные экспериментальные данные, теоретическое осмысление которых базировалось преимущественно на современных представлениях, развиваемых в монографиях В. И. Иржака, Б. А. Розенберга, Н. С. Ениколопяна «Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства» (М. Наука, 1979), Ю. С. Липатова «Коллоидная химия полимеров» (Киев: Наук. думка, 1984), В. Г. Ростиашвили, В. И. Иржака, Б. А. Розенберга «Стеклование полимеров» (Л.: Химия, 1987), В. П. Привалко «Молекулярное строение и свойства полимеров» (Л.: Химия, 1986). В практическом плане основное внимание уделено эпоксидно-каучуковым композициям и клеям холодного отверждения.

В отличие от несколько устаревших изданий энциклопедического характера (А. М. Пакен. «Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы» (Л.: Госхимиздат, 1962), Х. Ли, К. Невилл. «Справочное руководство по эпоксидным смолам» (М.: Энергия, 1973)) и книг, посвященных преимущественно вопросам химии и технологии эпоксидных смол (А. А. Благодравова, А. И. Непомнящий. «Лаковые эпоксидные смолы» (М.: Химия, 1970)), технологии и физикомеханики эпоксидных материалов (К. И. Черняк. «Эпоксидные компаунды и их применение» (Л.: Судостроение, 1967), Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. «Полимерные клеи» (М.: Химия, 1983), В. А. Лапчик, А. А. Крицук. «Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков» (Киев: Наук. думка, 1986)), в данной работе предложена классификация эпоксидных олигомеров и отвердителей, с современных позиций рассмотрены вопросы физикохимии эпоксидных олигомеров, формирования структурной организации эпоксиполимеров и ее связи со свойствами. В то время как в монографии И. З. Чернина, Ф. М. Смехова, Ю. В. Жердева «Эпоксидные полимеры и композиции»

М. : Химия, 1982), обобщены работы по физикохимии эпоксиполимеров и эксплуатационным характеристикам оксидных композиций различного назначения, в нашей монографии представлены результаты систематических исследований комплекса деформационно-прочностных, теплофизических, релаксационных и адгезионных свойств эпоксидно-каучуковых систем, количественно описаны их ползучесть и возможности ее направленного регулирования, а также ассортимент эпоксидных клеев на основе этих систем.

Интерес к эпоксидно-каучуковым композициям обусловлен тем, что отверждаемые эпоксидные смолы характеризуются сравнительно невысокими ударпрочностью и трещиностойкостью, а это в значительной мере ограничивает их применение в условиях воздействия ударных и вибрационных нагрузок и термоциклирования. Один из наиболее перспективных путей устранения указанных недостатков состоит в модификации эпоксиполимеров низкомолекулярными каучуками с концевыми карбоксильными группами.

К настоящему времени появилось немало публикаций, посвященных исследованию смесей эпоксидных полимеров с жидкими карбоксилатными каучуками. Основное внимание в них уделено изучению морфологии и механизма повышения ударной вязкости. Хорошо известен и используется на практике эффект увеличения адгезионной прочности с помощью эластомерных модификаторов. Тем не менее влияние многих факторов на комплекс свойств эпоксидно-каучуковых композиций исследовано явно недостаточно. Широко применяемые для исходных эпоксидных композиций приемы регулирования многих технологических, когезионных и адгезионных характеристик с помощью ПАВ и наполнителей совершенно не описаны в случае модифицированных каучуками эпоксидов.

Сейчас проводятся интенсивные работы в области синтеза, исследования и промышленного освоения термоэластопластов (ТЭП). Они содержат в макромолекулах небольшую часть жестких и большую — эластомерных блоков. Наличие последних позволяет рассчитывать на увеличение ударной и адгезионной прочности при введении их в эпоксидный полимер. Одновременное насыщение эпоксидной матрицы жесткими блоками ТЭП с высокой температурой стеклования позволяет сохранить теплоустойчивость и модуль упругости. Значительный интерес в этом плане представляет смешение эпоксиолигомеров с теплоустойчивыми полигетероариленами различного химического строения.

Эксплуатация композиционных материалов, как правило, сопряжена с воздействием механических нагрузок и окружающей среды, в первую очередь температуры и влаги. Влияние воды и повышенных температур на комплекс физико-механических и релаксационных свойств эпоксидных полимеров освещено в литературе недостаточно полно. Все эти вопросы нашли отражение в предлагаемой монографии, материал для написания которой был накоплен в Украинском научно-исследовательском институте пластических масс (УкрНИИпластмасс) — головной организации страны по эпоксидным олигомерам и материалам на их основе.

Авторы благодарны С. И. Омельченко (Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР) и А. Е. Батогу (УкрНИИпластмасс) за ценные замечания, сделанные при работе над рукописью. Все замечания и пожелания, направленные на улучшение монографии, авторы примут с благодарностью.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- A** (A_1, A_2, A_3) — аминогруппа (первичная, вторичная, третичная) в молекуле амина
- C** — спиртовая гидроксильная группа в молекуле спирта
- C** — концентрация
- Cl** — хлоргидриновая группа
- D_v** — коэффициент взаимодиффузии
- E, E'** — продольный модуль упругости и его действительная часть
- G'** — динамический модуль сдвига
- f** — частота
- $\bar{f}_n, \bar{f}_w, \bar{f}^r, \bar{f}^s$ — функциональность среднечисленная, среднемассовая, по гидроксильным и эпоксидным группам
- K** — константа равновесия
- k** — константа скорости реакции
- K_{CT}** — соотношение amino- и эпоксиэквивалентов в реакционной смеси
- M** ($\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_n, \bar{M}_z$) — молекулярная масса (среднечисленная, среднемассовая, средневязкостная, z-средняя)
- M_c** — молекулярная масса межузловой цепи в полимерной сетке
- n** — степень полимеризации (поликонденсации, олигомеризации)
- n_c** — концентрация цепей в полимерной сетке
- P** — вероятность
- p** — давление
- P_a, P_b, P_c** — населенность энергетического уровня протонами с высокой, средней и низкой подвижностью
- R** — универсальная газовая постоянная
- R_p** — радиус пор
- r** — молярное соотношение реагентов
- T** ($T_c, T_p, T_{отв}, T_{CT}$) — температура (стеклования, размягчения, отверждения, старения)
- T_M** — теплостойкость по Мартенсу, °C
- T_2** (T_{2a}, T_{2b}, T_{2c}) — время ядерной магнитной поперечной релаксации (длинный, средний и короткий компоненты)
- t** (t_a) — время (время выдержки (экспозиции) образца в воде)
- tg δ** (tg δ_s) — тангенс угла механических (дieleктрических) потерь
- V, V_R** — объем (удерживаемый объем элюента, мл (в хроматографии))
- v** (v_f) — свободный объем (флуктуационный свободный объем)
- W** — скорость реакции

- w — содержание n -меров в олигомерной смеси, мас. доля
 α (β) — степень превращения по эпоксидным (амино-) группам
 δ — параметр растворимости
 ΔH — энергия активации
 ΔS — энтропия активации
 ϵ, ϵ' — диэлектрическая проницаемость и ее действительная часть
 ϵ_p — относительная деформация при растяжении
 η — динамическая вязкость
 ν_c — концентрация узлов в полимерной сетке
 ρ — плотность
 ρ_v — удельное объемное электросопротивление
 $\sigma_p, \sigma_n, \sigma_{сж}, \sigma_{p,0}$ и $\sigma_{ост}$ — разрушающее напряжение при растяжении, изгибе, сжатии, равномерном отрыве и остаточные внутренние напряжения
 τ^* — время жизни кинетической единицы
 τ_b — адгезионная прочность
 $\tau_{ж}$ — время желатинизации (гелеобразования)
 τ_c — время корреляции
 χ — параметр термодинамического взаимодействия
 АК — ангидрид карбоновой кислоты
 АЭС (ААЭС) — алициклическое (алициклически-алифатическое) эпоксидное соединение (смола)
 ВПС — взаимопроникающие сетки
 ВЭЖХ — распределительная высокоэффективная жидкостная хроматография
 Γ — гидроксильный эквивалент
 $\Gamma\Gamma$ — гидроксильная группа
 $\Gamma\Gamma$ — глицидиловое производное
 ГПА, ГПК, ГПС, ГПФ — глицидиловое производное амина либо другого азотсодержащего протонодонора, карбоновой кислоты, спирта, фенола
 ГПХ — эксклюзионная высокоэффективная жидкостная (гель-проницающая) хроматография
 $\Gamma, ч.$ — гидроксильное число
 $\Gamma\text{Э}$ — глицидиловый эфир
 ДАП — диаминопиридин
 ДГП, ДГР, ДГЭ ДФП — диглицидиловые эфиры пирокатехина, резорцина, дифенилолпропана
 ДДМ — 4,4'-диаминодифенилметан
 ДДС — 4,4'-диаминодифенилсульфон
 ДМБА — N,N-диметилбензиламин
 ДФП — дифенилолпропан
 ДХ — 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан
 ДЦДА — дициандиаид
 ДЭТА — диэтилентриамин
 ИМТГФА — изометилтетрагидрофталевый ангидрид
 ИПС — изопропиловый спирт
 КГЭ — крезилглицидиловый эфир
 КМУ — коэффициент молекулярной упаковки
 КТБ — комплекс трехфтористого бора

- К. ч. — кислотное число
ЛКМ — лакокрасочные материалы
МА — малеиновый ангидрид
МГЧ — микрогелевые частицы
МДФ — микродисперсная фаза
ММВ — межмолекулярное взаимодействие
ММР — молекулярно-массовое распределение
МС — молекулярная структура
МТГФА — метилтетрагидрофталевый ангидрид
МФДА — *мета*-фенилендиамин
НМС — надмолекулярная структура
ОБК — олигобутадиеновый каучук
От — отвердитель для эпоксидной смолы
ПАВ — поверхностно-активное вещество
ПБТ-ПТМО БСП — полибутилентерфталат-политетраметиленоксидный блок-сополимер
ПГЭ — полигидроксизфир
ППГ — полипропиленгликоль
ПРЭ — предварительная реакция этерификации
ПСН-ПДМС-ПСН БСП — полисульфон-полидиметилсилоксанполисульфоновый сополиуретан
ПЭПА — полиэтиленполиамин
РСО — реакционноспособный олигомер
РТФ — распределение по типам функциональности
ТА — третичный амин
ТГФ — тетрагидрофуран
ТГФА — тетрагидрофталевый ангидрид
ТС — топологическая структура
ТЭП — термоэластопласт
ТЭТА — триэтилететрамин
ФА — фталевый ангидрид
ФГЭ — фенилглицидиловый эфир
ФФС — фенолоформальдегидная смола
ХГЭ — хлоргидриновый эфир
Э — эпоксидная группа в глицидиловом остатке ГП или в цикле АЭС
Э_{эс} — эпоксидный эквивалент
Э_{от} — эквивалентная молекулярная масса отвердителя
ЭГ — эпоксидная группа
ЭД — эпоксидно-диановая смола
ЭДА — этилендиамин
ЭКК — эпоксидно-каучуковая композиция
ЭО — эпоксидный олигомер
ЭП — эпоксиполимер
ЭС — эпоксидная смола (эпоксидное соединение)
ЭХГ — эпихлоргидрин
Э. ч. — эпоксидное число

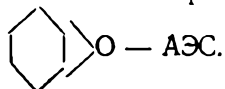
Эпоксидные олигомеры и отвердители

Эпоксидные олигомеры — один из наиболее известных и широко используемых классов РСО. Большинство промышленных ЭО представляют собой смеси макрономеров (олигомеров с молекулярной массой от сотен до нескольких тысяч), отличительным признаком которых является наличие ЭГ. Промышленные ЭО, содержащие две и более ЭГ в молекуле, принято называть эпоксидными смолами. (ЭО с одной ЭГ в молекуле относят к активным разбавителям.) Около 90 % объема производства приходится на долю дифенилолпропановых (или диановых) ЭС.

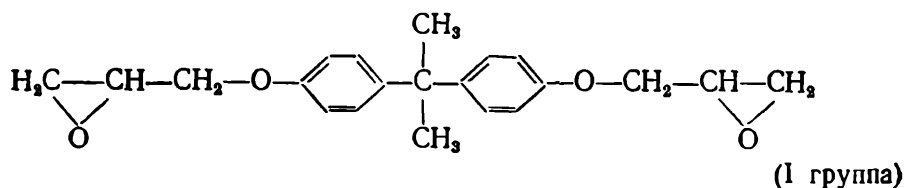
В олигомерной технологии используют композиции ЭС с отверждающими агентами (чаще всего это амины и ангидриды карбоновых кислот). Такие эпоксидные композиции превращаются в сетчатые полимеры (ЭП) за счет раскрытия ЭГ при взаимодействии с функциональными группами От.

1.1. Номенклатура и классификация эпоксидных олигомеров

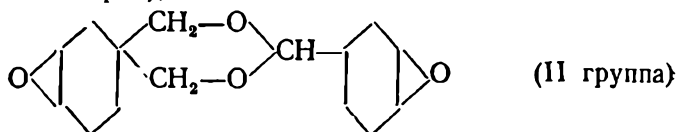
Точное название ЭО можно дать лишь по основному веществу, что оправдано преимущественно для мономерных продуктов. В олигомергомологических смесях можно выделить группу олигомерных соединений идентичного строения. Номенклатура ЭО тесно связана с их классификацией. Общепринятая классификация ЭО отсутствует: каждый автор пользуется своей [1—5]. Наиболее последовательно ЭО классифицируются автором [2]. Исходя из химического строения целесообразно по типу ЭГ выделить две основные группы ЭО: I — ЭГ входит в состав алифатической цепи (алифатические ЭО); II — ЭГ связана с алифатическим пяти- или шестичленным циклом, например



Для наименования индивидуальных ЭС можно использовать правила химической номенклатуры [6]:

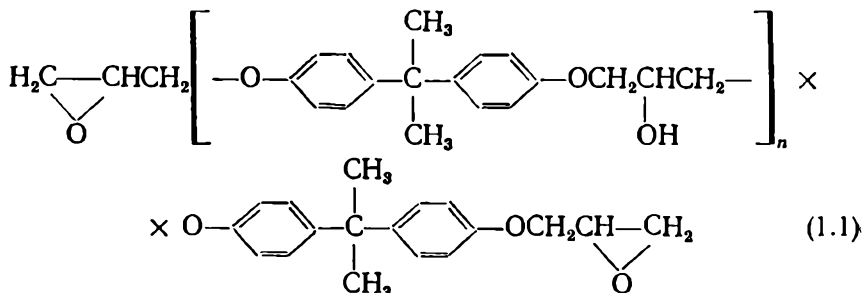


2,2-бис(2,3-эпоксипропокси-*n*-фенилен)-пропан, или *n*-пропилен-ди(фенилен-4-оксиметиленоксиран);



3(3',4'-эпоксициклогексил)-2,4-диоксаспиро-[5,5]-9,10-эпоксиундекан, или диэпоксид 1,2,5,6-тетрагидробензаль-1,1-бис(оксиметил)-3-циклогексена.

Для наименования олигомерных соединений идентичного строения можно использовать название элементарного звена исходного соединения с прибавлением частицы «олиго». Например:



α - (2,3-эпоксипропил) - ω -[2,3-эпоксипропокси-2,2-бис(*n*-фенилен)пропан]оксиолиго[2,2-бис(*n*-оксифенилен)пропан-2-гидроксипропилен].

Однако на практике такого рода наименованиями пользуются редко как из-за их сложности, так и по уже упомянутой причине: эти названия не отражают состав технических продуктов. Вместе с тем общепринятая номенклатура ЭС отсутствует до сих пор, а предложения [2] по наименованию окисей олефинов не привились. В расчетах рассматривают этиленоксидную группу ($M = 43$ для ЭО I и $M = 42$ для ЭО II группы), а иногда — пропиленоксидную (глицидиловую) группу ($M = 57$) [3]. Если цикл находится на конце алифатической цепи (ЭО I группы), соединения можно считать производными 1,2-эпоксипропанола-3 (глицидола). Радикал 2,3-эпоксипропил называют глицидиловым остатком, а содержащие его ЭО — ГП. Это самый распространенный вид ЭС. Наиболее часто в качестве условных обозначений ЭС пользуются марками, а в отдельных случаях — упрощенными «рациональными» и тривиальными названиями (см. табл. 1.1), которые в значительной мере связаны с классификацией ЭС.

ЭС I группы целесообразно классифицировать по типам связей глицидилового остатка с остальной молекулой — «ядром» (остатком соединения, на основе которого получено данное ГП) — и характеру олигомерной цепи. В табл. 1.1 принято следующее отнесение: класс 1 — простые эфиры (производные фенолов и спиртов); класс 2 — сложные эфиры (производные карбоновых кислот); класс 3 — производные аминов и амидов; класс 4 — прочие производные (в том числе блок-олигомеры различного состава).

Поскольку строение «ядра» также отражается на реакционной способности, технологических свойствах ЭС (вязкости, растворимости в составе композиции (так называемой совместимости) и т. д.), технических и эксплуатационных характеристиках ЭП (физико-механических свойствах, термостойкости, горючести и пр.), целесообразно различать смолы внутри каждого класса по типу «ядер». Например, для класса 1: 1) ГПФ, в том числе ЭД (ГП 2,2-бис(4,4'-оксифенилен)пропана *), эпоксирезорциновые (ГП 1,3-дифенола), эпоксиноволачные (ГП фенолформальдегидной новолачной смолы); 2) ГП ди- и полиолов (ГПС, в том числе эпоксигликолевые (ГП диолов, моно-, ди- и триэтиленгликоля).

Для классификации ЭС II группы приемлемы те же принципы. Однако ограниченный ассортимент и отсутствие промышленного выпуска делают ее нецелесообразной.

В настоящее время можно выделить также III группу ЭС, включающую ЭГ различной реакционной способности (со смешанной функциональностью). Производятся они в небольшом ассортименте. Целесообразно выделить два класса (см. табл. 1.1): класс 1 — ГП с различным типом связей глицидилового остатка с «ядром»; класс 2 — содержащие в одной молекуле эпоксицирированный цикл и глицидиловые остатки (ААЭС). Внутри каждого класса смол III группы (как и I группы) следует различать ЭС по типам «ядер» и связи глицидилового остатка с «ядром».

Типичные примеры классификации ЭС приведены в табл. 1.1. Здесь же даны наиболее часто употребляемые наименования, которые совпадают с отнесением по типу ЭС. В отдельных случаях буквенное обозначение марки ЭС позволяет ее классифицировать: ЭД и Э — эпоксидно-диановые смолы; ДЭГ, ТЭГ, МЭГ, ЭЭТ — ЭС на основе ди- и полиолов; ЭН — эпоксиноволачные, АРЭ — эпоксиалкилрезорциновые, ЭЦ — эпоксициануратные смолы; ДГФ — диглицидилфталаты. ЭС, маркированные УП (разработанные УкрНИИпластмасс), могут относиться к различным классам и типам в зависимости от цифровой составляющей обозначения.

Как видно из табл. 1.1, названия чаще всего образуются: 1) из тривиального названия исходного соединения добавлением префикса «эпокси»; 2) из тривиального или систематического названия исходного соединения добавлением префикса «глицидил» с указанием функциональности (ди-, три-, ..., поли-) по аналогии с номенклатурой солей карбоновых кислот или указанием исходного соединения и спирта (глицидола), как это принято в тривиальной номенклатуре эфиров [6], — для ЭС I группы; 3) использованием термина «окись» или «оксид», добавляемого к названию исходного соединения, — для ЭС II группы.

Классификация по химическому строению позволяет различать ЭО по реакционной способности и прогнозировать их влияние на свой-

* Встречаются также названия дифенилолпропан (ДФП) — распространено в отечественной литературе, бисфенол-А — в зарубежной. Соответственно ГП обозначают ДГЭ ДФП и ДГЕВА. ДФП получен в 1891 г. А. Н. Дианиным [7]. Отсюда название диан и соответственно — диановые ЭС (ЭД).

ства полимеров (термостойкость, химическую стойкость). Одновременно это классификация по способу получения (синтез на основе ЭХГ и протонодоноров (I группа) и прямое окисление ненасыщенных соединений (II группа)) и исходным соединениям, на основе которых синтезированы ЭС.

Не менее важны молекулярные характеристики ЭС и обусловленные ими физическое состояние и физико-химические свойства последних (см. гл. 2). С этим связаны попытки классифицировать ЭС по физическому состоянию (жидкие, твердые), молекулярной массе (низко-, средне- и высокомолекулярные), функциональности (би- и полифункциональные) (см. разд. 1.5).

1.2. Основные характеристики эпоксидных олигомеров

ЭО переводят в сетчатые полимеры введением специальных компонентов — От (см. разд. 1.3). Для технологии отверждения имеют значение соотношение реагентов, их реакционная способность и вязкость отверждаемой композиции. Поэтому коммерческие ЭС характеризуются в первую очередь Э. ч., вязкостью η и временем желатинизации с отвердителем $\tau_{ж}$.

Э. ч. — это массовая доля ЭГ, выраженная в процентах. Оно характеризует содержание основного вещества, определяет соотношение ЭС От, влияет на скорость отверждения и густоту образующейся при этом полимерной сетки (а следовательно, и на свойства ЭП). В зарубежной литературе вместо Э. ч. часто используется $\mathcal{E}_{эс}$ — молекулярная масса, приходящаяся на одну ЭГ. Для индивидуальных веществ Э. ч. и $\mathcal{E}_{эс}$ зависят от функциональности по ЭГ:

$$\mathcal{E}_{эс} = M/f^{\circ}, \quad (1.2)$$

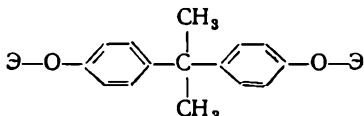
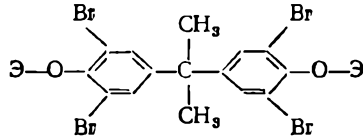
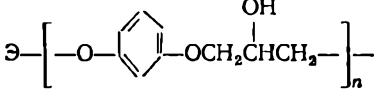
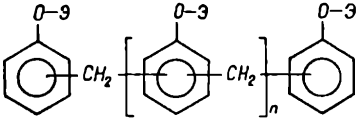
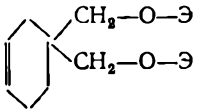
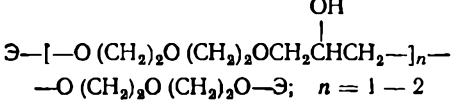
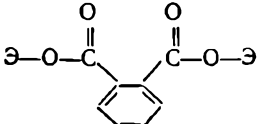
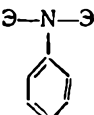
где M — молекулярная масса ЭС; f° — количество эпоксидных групп в молекуле ЭС.

Для олигомерных и технических продуктов $\mathcal{E}_{эс}$ является эффективной величиной и определяется соотношением среднечисленных значений \bar{M}_n и \bar{f}_n° .

Соотношение $\mathcal{E}_{эс}$ и Э. ч. задается выражением $\mathcal{E}_{эс} = 100 K/(\text{Э. ч.})$. Здесь множитель $K = 43$ для ГП и $K = 42$ для АЭС. В общем случае K равен числовому значению молекулярной массы эпоксидной группы в данной ЭС.

Для ЭС, отверждающихся без выделения летучих веществ, содержание таковых X_d в исходной ЭС играет особо важную роль, поскольку эти вещества выделяются в процессе отверждения вследствие понижения растворимости, вызывая появление технологических дефектов (пор, пустот), т. е. нарушается монолитность ЭП. Хлор в ионной форме Cl^- содержится в ЭС в следовых количествах и представляет собой технологическую примесь. Он влияет на электрические характеристики и коррозионную активность ЭП. Для твердых смол важным показателем является температура размягчения. В отдельных случаях имеет значение цветность ЭС.

Таблица 1.1. Классификация

Группа	Класс	Марка ЭС	Формула (основное вещество)
I	1 (ГПФ)	ЭД-20	
	1 (ГПФ)	УП-631	
	1 (ГПФ)	УП-637	 <p style="text-align: center;">-O-C₆H₄-O-Э; n = 0,6</p>
	1 (ГПФ)	УП-643	 <p style="text-align: center;">n = 1-3</p>
	1 (ГПС)	УП-650Д	
	1 (ГПС)	ДЭГ-1	 <p style="text-align: center;">-O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-Э; n = 1-2</p>
	2 (ГПК)	ДГФ-25	
	3 (ГПА)	ЭА	

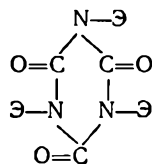
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Тип и тривиальное наименование ЭС	Молекулярная характеристика		Физическое состояние, вязкость, Па·с	Основные области применения					
	\bar{M}_n	$\bar{I}_n^{\text{э}}$		Клеи	Компаунды и литые изделия	ЛКМ	Армированные пластики	Огнестойкие композиции	Разбавители и пластификаторы
Эпоксиднановая; диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭДФП)	320—430	≤ 2	16—22	+	+	—	+	—	—
Эпокситетрабромдиановая; диглицидиловый эфир тетрабромдифенилолпропана (ДГЭТБДФП)	780	≤ 2	тв. (65)	+	+	+	+	+	—
Эпоксирезорциновая; диглицидиловый эфир резорцина	260	≤ 2	$\leq 0,3$	+	+	—	+	—	—
Эпоксисоволячая	390	≥ 3	40 (50)	+	+	—	+	—	—
Диглицидиловый эфир 1,1-диметил-3-циклогексена	340	≤ 2	$\leq 1,0$	+	+	—	—	—	+
Глицидиловые эфиры на основе диэтиленгликоля	340	≤ 2	0,07	+	+	—	—	—	+
Диглицидилфталат; диглицидиловый эфир изофталевой кислоты	360	≤ 2	$\leq 1,0$	+	+	+	+	—	+
Эпоксанилиновая; диглицидиланилин	280	≤ 2	$\leq 0,35$	—	+	+	—	—	+

Группа	Класс	Марка ЭС	Формула (основное вещество)
--------	-------	----------	-----------------------------

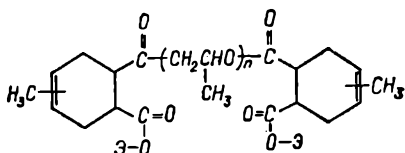
3 (ГПА)

ЭЦ



4

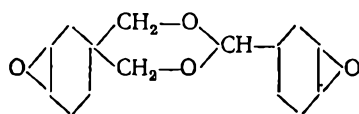
УП-661



II

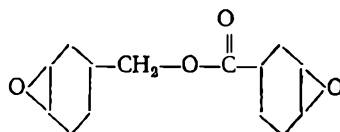
1

УП-612



2

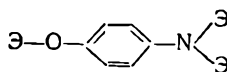
УП-632



III

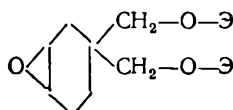
1

УП-610



2

УП-650



Примечания: 1. Э — глицидный остаток $-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$. 2. Значение вязкости дано для разное (в скобках — температура размягчения по методу «кольцо — шар», °С); в. — высоковяз

Тип и тривиальное наименование ЭС	Молекулярная характеристика		Физическое состояние, вязкость, Па·с	Основные области применения					
	\bar{M}_n	$\bar{i}_n^{\text{э}}$		Клеи	Компаунды и литневые изделия	ЛКМ	Армированные пластмассы	Огнестойкие композиции	Разбавители и пластификаторы
Триглицидилизоцианурат	430	3	в., тв.	+	+	-	+	-	-
Олигоэпоксид на основе полипропиленгликольизометилтетрагидрофталата (ППГ ИМТГФА), глицидиловые эфиры на основе ППГ, ИМТГФА	1560	≤ 2	$\leq 1,5$	-	+	+	-	-	-
Двуокись циклического ацетала; циклоацетальная АЭС на основе окиси циклогексена	320	≤ 2	$\leq 9,0$	-	+	-	-	-	-
Двуокись на основе тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты; сложнэфирная АЭС на основе окиси циклогексена	310	≤ 2	$\leq 0,4$	-	+	-	+	-	+
<i>n</i> -Аминофенольная	230—260	≤ 3	0,8—2,2 (40)	+	+	+	-	-	-
Триэпоксид на основе 1,1-диметил-3-циклогексена (ААЭС)	360	≤ 3	$\leq 0,4$	-	+	-	+	-	+

25 °С (другие температуры указаны в скобках). 3. Физическое состояние; тв.— твердое стеклообразная жидкость при комнатной температуре.

Перечисленные показатели определяются в ЭС в соответствии с ГОСТ 10587—84 «Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные» и нормативно-технической документацией на другие марки ЭС в соответствии с каталогом [4]. Эти показатели (кроме X_d и содержания Cl^-) зависят от молекулярных характеристик ЭС (M, f) и их распределения. В связи с развитием жидкостной хроматографии появилась возможность непосредственного нахождения таких распределений, характеризующих молекулярную неоднородность (см. гл. 2) [8]: 1) ММР — вслед за авторами [9] будем понимать под ММР не столько соотношение среднемассовой и среднечисленной молекулярных масс \bar{M}_w/\bar{M}_n , сколько фракционный состав (распределение молекул ЭО по величине n , выраженное в процентах); 2) РТФ — по числу и природе функциональных групп.

Время желатинизации ЭС с От $\tau_{ж}$ характеризует жизнеспособность отверждаемой композиции, т. е. время, в течение которого она может перерабатываться (см. разд. 2.4). Нами показано [10], что $\tau_{ж}$ определяется не только реакционной способностью, но и структурными особенностями системы (в том числе \bar{M}_n).

Свойства ЭП существенно зависят от дефектности полимерного тела (см. гл. 3). Наличие в составе ЭС молекул с пониженной функциональностью (см. гл. 2) вызывает появление топологических дефектов в полимерной сетке, поэтому в ЭС контролируют содержание хлора. «Омыляемый хлор» определяет наличие ХГЭ, но не учитывает все дефектные группы.

Содержание ГГ зависит от степени олигомеризации n (см. табл. 1.1), если наличие олигомеров с концевыми ГГ незначительно, и характеризуется Г. ч. или Г. Тогда

$$\Gamma = 1700 \text{ (Г. ч.)} \quad (1.3)$$

и функциональность по гидроксилу \bar{f}_n^r , равная n , определяется выражением

$$\bar{f}_n^r = \bar{M}_n \text{ (Г. ч.)} / 1700. \quad (1.4)$$

Этот показатель важен не только как параметр РТФ для ЭО, но и вследствие способности гидроксила при некоторых условиях вступать во взаимодействие и активировать процесс отверждения (см. гл. 4).

1.3. Классификация отвердителей

ЭО (смолы и разбавители) в исходном состоянии практически не применяют. Их используют для формирования полимерных сеток. Как правило, для этого в ЭС вводят вещества, реагирующие с ЭГ по поликонденсационному механизму или вызывающие их полимеризацию. Их называют От (во втором случае — также катализаторами), а сам процесс формирования сетчатого полимера — отверждением. Поэтому ход процесса отверждения, свойства исходной композиции и полученного полимера зависят от обоих реагентов (ЭО и От), а также от их соотношения.

Отверждать ЭО можно практически любым карбофункциональным соединением, кислотой или основанием Льюиса [11]. Однако в промышленности применяется ограниченное число соединений. Их можно разделить на две большие группы по механизму процесса отверждения: I — От поликонденсационного (сшивающего) действия (сшивающие агенты, вступают в реакцию поликонденсации с ЭО); II — От полимеризационного (каталитического) действия (катализаторы, вызывающие полимеризацию ЭГ).

Внутри групп можно выделить классы по типу функциональных групп (I) и характеру полимеризационного процесса (II). Внутри первых можно выделить типы От в зависимости от «ядра» (цепи), с которым связаны функциональные группы. Тип От заметно влияет на его реакционную способность. В табл. 1.2 принята следующая классификация по типу функциональных групп: 1) амины; 2) ангидриды карбоновых кислот; 3) амиды и аминокамиды; 4) модифицированные и другие виды аминов; 5) изоцианаты; 6) фенолы; 7) модифицированные ангидриды карбоновых кислот.

Классификация От по типу «ядер» (см. табл. 1.2): ароматические полиамины (Ar); алифатические полиамины (Alk); ангидриды ароматических (Ar), алифатических (Alk) и алициклических (AC) карбоновых кислот.

Классы От по характеру полимеризационного процесса: 1 — От анионной полимеризации; 2 — От катионной полимеризации.

Многие От обладают смешанными функциями: так, алифатические и арилалифатические полиамины и имидазолины не только являются сшивающими агентами, но также катализируют реакцию поликонденсации и выступают в качестве инициаторов полимеризации. Имидазолы не только иницируют анионную полимеризацию, но и вступают в реакцию конденсации за счет протона аминогруппы. Тот же эффект вызывает протон фенольного гидроксила в основаниях Манниха.

Классификация и некоторые представители От приведены в табл. 1.2.

1.4. Основные характеристики отвердителей


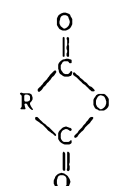
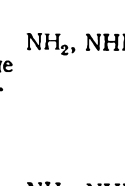

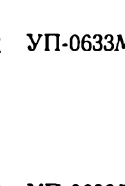

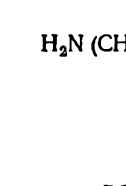
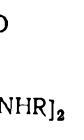
От позволяют регулировать как свойства предназначенных для отверждения композиций, так и характеристики ЭП. При этом важно правильно выбрать количество От, чтобы обеспечить требуемую полноту протекания реакции. Наиболее часто пользуются стехиометрическими количествами.

Стехиометрическое количество От X_c в граммах на 100 г ЭС для поликонденсационного процесса рассчитывается по формуле

$$X_c = 0,1 \mathcal{E}_{от} [\text{ЭГ}]. \quad (1.5)$$

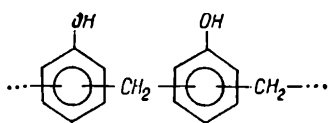
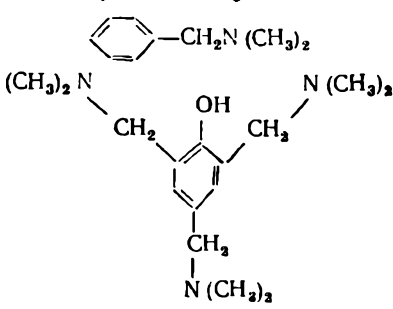
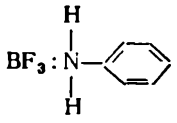
Здесь $[\text{ЭГ}]$ — концентрация эпоксигрупп, моль/кг ЭС, $[\text{ЭГ}] = = 10 (\mathcal{E} \cdot \text{ч})/K$ (значение K см. в разд. 1.2); $\mathcal{E}_{от} = M_{от}/f$ ($M_{от}$ — молекулярная масса отвердителя; f — его функциональность, т. е. число функциональных групп, эквивалентных одной ЭГ).

Таблица 1.2. Классы

Группа	Класс	Тип [5]	Активные группы [5]	Марка отвердителя	Формула (основное вещество)
1	1	Alk	NH ₂ , NHR	ДЭТА	H ₂ N-[-(CH ₂) ₂ -NH-] _n - -(CH ₂) ₂ -NH ₂
		Ar	NH ₂ , NHR	МФДА	H ₂ N-  -NH ₂
	2	Alk		МА	
		Ar		ФА	
		AC		ТГФА	
3	Полиаминоолигоамиды	NH ₂ , NHR	Л-18		R [CONH (CH ₂) ₂ NHR] ₂
4	Оксиалкилированные и цианэтилированные полиамины	NH ₂ , NHR	УП-0633М		H ₂ N (CH ₂) ₂ -[-NH (CH ₂) ₂ -] ₂ -CN
	Полиаминоимидазолины	NH ₂ , NHR	УП-0639Д		R 
	Дициандиамид и его производные	NH ₂ , NHR	ДЦДА		H ₂ N-C-NH-C≡N NH

Классификация отвердителей

Тривиальное наименование	Условная активность	T _{ж. мин} (t, °C) [4, 11, 12]	T _{отв.} °C [5]	Основные области применения [5]			
				Клеи	Компаунды и литые изделия	ЛКМ	Армированные пластики
Диэтилентриамин	++	190 (25)	20—60	+	+	+	+
m-Фенилендиамин	+	35 (100)	(120—130) + (150—200)	+	+	—	+
Малеиновый ангидрид	+	480 (100)	(100—120) + (150—200)	+	+	+	+
Фталевый ангидрид	+	480 (100)	(100—120) + (150—200)	+	+	+	+
Тетрагидрофтале- вый ангидрид	+	480 (100)	(100—120) + (150—200)	+	+	+	+
Диаминоолигоамид	+	6000 (25)	20—60	+	—	+	—
Цианэтилированный диэтилентриамин	++	1100 (25)	20—60	+	+	—	+
Имидазолиновый	++	1050 (25)	20—60	+	—	+	+
Дициандиамид	+	—	155—220	+	—	+	—

Группа	Класс	Тип [5]	Активные группы [5]	Марка отвердителя	Формула (основное вещество)
		Аминоаддукты ЭС	NH_2, NHR	УП-0616	$\text{R} \left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}- \\ \\ \text{OH} \\ -(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \end{array} \right]_2$
5	Полиизоцианаты		$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$,		$\text{R} [-\text{N}=\text{C}=\text{O}]_n$
6	Фенольные смолы		$\text{ArOH}, \text{CH}_2\text{OH}$		
II	1	Третичные амины	$\text{N}(\text{R}'\text{R}''\text{R}''')$	ДМБА	
		Основания Манниха	$\text{N}(\text{R}'\text{R}''\text{R}''') + \text{ArOH}$	УП-606/2	
		Соли оснований Манниха	$\text{N}(\text{R}'\text{R}''\text{R}''') + \text{ArOH}$	УП-0631	
		Имидазолы	$\text{R}-\text{N}=\text{C}, \text{NHR}$		
2	Кислоты Льюиса			УП-605/1p	

Примечания. 1. $T_{\text{отв}}$ и область применения относятся к указанному типу От. 2. Обозначение композиции ЭДБ (ЭД-20 с 10 % разбавителя УП-624) для аминов и относительно ЭД-20 — для амин

Подставляя выражения для множителей в (1.5), получаем

$$X_c = 0,1 \frac{M_{\text{от}}}{f} \frac{10 (\text{Э. ч.})}{K} = K_0 (\text{Э. ч.}), \quad (1.6)$$

где $K_0 = M_{\text{от}}/fK$ — стехиометрический коэффициент (количество граммов От на 1 г ЭГ).

С целью регулирования свойств эпоксидных композиций и ЭП не всегда берут стехиометрическое количество От [12]. Так, X для алифа-

Тривиальное наименование	Условная активность	$\tau_{ж. мин}$ ($t, ^\circ\text{C}$) [4, 11, 12]	$T_{отв}$ $^\circ\text{C}$ [5]	Основные области применения [5]			
				Клен	Компаунды и литые изделия	ЛКМ	Армированные пластики
Аддукт ЭО с ДЭТА	+++	1100 (25)	20—60	+	—	+	+
Полиизоцианаты		—	20—160	—	—	+	—
Новолачная ФФС	+	—	150—250	+	—	+	+
Диметилбензиламин	++	—	20—60	+	+	+	+
2,4,6-Трис(диметиламинометил)фенол	++	1150 (25)	20—70	—	+	—	—
Трисрезорцинат трис(диметиламинометил)фенола,	+	21 (100)	150	—	+	—	—
			60—150	—	+	—	+
КТБ с анилином	+++	30 (40)	—10—+220	—	—	+	+

ния условной активности От: высоко- (+++), средне- (++) и низкоактивные (+) относительно гидридов.

тических полиаминов равен (0,9—1,2) X_c , для полиаминоолигоамидов — (0,9—1,5) X_c , для ароматических аминов — (0,8—1,2) X_c , для ангидридов — (0,6—1,0) X_c .

Для От основного характера (первичные, вторичные амины, амиды) f определяется количеством протонов в составе аминогрупп, для кислот — количеством карбоксильных групп; для ангидридов f равно количеству ангидридных групп.

Если известно К. ч. ангидрида, то

$$K_0 = \frac{M_{\text{кон}} \cdot 1000 \cdot 2}{(К. ч.) K} = \frac{56 \cdot 1000 \cdot 2}{(К. ч.) K} = \frac{1,12 \cdot 10^6}{(К. ч.) K} \quad (1.7)$$

Другой важной характеристикой От является их активность. Ее характеризуют условной величиной — временем желатинизации $\tau_{\text{ж}}$ (см. разд. 1.2 и 2.4). Низкоактивные От используются в технологии «горячего» отверждения ($T_{\text{отв}} > 60^\circ\text{C}$), высоко- и среднеактивные обеспечивают «холодное» отверждение ($T_{\text{отв}}$ близка к комнатной температуре и не выше 60°C). Не менее важны вязкость От, его температура плавления (если это кристаллическое вещество), удельный экзотермический эффект (при высокой экзотермичности процесса отверждение больших объемов композиции по заданному режиму становится невозможным, а иногда и опасным).

В промышленности не используются современные методы контроля, которые обеспечили бы постоянство качества От. В какой-то степени этой цели служат такие интегральные показатели, как содержание азота (оценивается по результатам титрования аминогрупп) и К. ч., характеризующее содержание ангидрида. Возможно раздельное определение первичных, вторичных и третичных аминогрупп в аминах и ангидридных и карбоксильных групп — в ангидридах. Оценивают также содержание летучих веществ и плотность.

Полученные с использованием От ЭП характеризуют механическими и электрическими свойствами, теплостойкостью и влагопоглощением [4]. В зарубежные стандарты на ЭС и От, как правило, вводят такого рода показатели.

Новые разработки и анализ состояния аналитического контроля качества ЭС и От приведены в сборнике [19].

1.5. Синтез и ассортимент отечественных эпоксидных смол и отвердителей

Методы синтеза ЭС весьма разнообразны и подробно описаны в монографиях [1, 2], где приведены не только теоретические представления, но и конкретные методики. Синтез ЭД подробно рассмотрен авторами [3]. В промышленности ЭС получают двумя основными способами: (1) — взаимодействием ЭХГ с многоатомными фенолами, спиртами, аминами (т. е. с соединениями, содержащими активные протоны); (2) — прямым эпоксидированием (окислением) ненасыщенных соединений. Способом (1) получают ЭС I группы, (2) — ЭС II группы. Полиреакционноспособные ЭС (ААЭС) синтезируют сочетанием этих способов [14]. Современные представления о механизме и кинетических закономерностях синтеза ЭД щелочной конденсацией ЭХГ и ДФП изложены в работе [13].

Особенностью технологии получения ЭС по способу (1) является протекание целого ряда побочных реакций, в результате чего образуются продукты неполного эпоксидирования, снижающие \bar{f}_n^3 . Соотношением реагентов можно в широких пределах варьировать ММР. Смо-

лы, синтезированные по этому способу, представляют собой смеси олигомеров с более или менее широким ММР (см. гл. 2). При получении высокомолекулярных ЭД возможно образование разветвленных и даже сшитых продуктов [13].

Технология получения ЭС по способу (2) основана на взаимодействии неперелых соединений с гидроперекисями ацилов (надкислотами) [2, 3]. АЭС, образовавшиеся при окислении алициклических производных надуксусной кислотой, — практически мономерные двуокиси [14].

Как следует из результатов работ [1—4, 13, 14, 17], имеются исключительно широкие возможности синтеза ЭС, отличающихся химическим составом, строением, молекулярными характеристиками и, следовательно, реакционной способностью и технологическими свойствами.

Ассортимент отечественных ЭС в настоящее время достаточно разнообразен. Однако основной объем производства приходится на долю ЭД, получаемых щелочной конденсацией ЭХГ и ДФП. Несмотря на малый объем производства других типов смол, интерес к ним велик, поскольку они обеспечивают получение материалов с уникальными свойствами. Большая часть отечественных ЭС, их основные характеристики и области применения представлены в каталоге [4].

ЭС могут находиться в жидком и твердом состояниях. Переход в твердое состояние определяется молекулярной массой для аморфных ЭС, представляющих собой смеси олигомеров (стеклообразное состояние), и температурой кристаллизации — для ЭС, являющихся практически индивидуальными соединениями. Так, ЭД при $\bar{M}_n \approx 900$ имеют температуру размягчения около 60 °С, а ДГЭ ДФП кристаллизуется примерно при 42 °С (в зависимости от степени чистоты). Кристаллизуются также ЭС УП-631, УП-637, ЭЦ-К. ЭД с $\bar{M}_n > 900$ при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии.

Условно ЭД с $\bar{M}_n < 900$ относят к низко-, с $\bar{M}_n = 900—2000$ — к средне-, с $\bar{M}_n = 2000—4300$ — к высокомолекулярным. Эти классификационные характеристики для ряда ЭС приведены в табл. 1.1. К ЭС относят также высокомолекулярные гидроксилсодержащие полиэферы (ПГЭ) с $\bar{M}_n = 20\,000—70\,000$ на основе ДФП и ЭХГ (феноксисмолы). ПГЭ фактически уже не являются ЭС, содержание ЭГ в них составляет десятки доли процента. Это твердые полимеры линейного строения. Используются для модификации других ЭС, особенно при изготовлении лакокрасочных материалов [15].

В качестве От успешно применяется химическая продукция общепромышленного назначения (алифатические и ароматические полиамины — ЭДА, ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА, ДДМ, ДХ, ДДС, ДЦДА и др., АК — МА, ФА и др., ФФС и т. д.), специально модифицированные и синтезированные технические продукты [4, 5, 11, 12].

Модифицированные ароматические амины представляют собой эвтектические смеси или аддукты с ЭС и другими соединениями (продукты предконденсации). По сравнению с исходными аминами они имеют пониженную летучесть и токсичность. Используя их, можно получить от эластичных резиноподобных до твердых прочных ЭП с высокими

вязкость позволяет повысить степень наполнения композиций. Выпускаются имидазолиновые От марок УП-0636, УП-0639, УП-0649.

Дешевые МА и ФА в настоящее время вытеснены менее летучими и токсичными аддуктами МА с диенами. Наиболее употребительны жидкие ангидридные От ИМТГФА, МЭА-611 — модифицированный ИМТГФА. Композиции на основе ИМТГФА имеют высокую жизнеспособность, хорошо отверждаются при 120—160 °С и дают ЭП с высокими прочностными и диэлектрическими показателями. МЭА-611 используется для получения материалов с повышенными деформационной теплостойкостью и термостабильностью. Особо высокую теплостойкость дает МЭА-611 при отверждении АЭС (УП-612, УП-632), эпоксиноволачной смолы (УП-643).

Фенольные основания Манниха часто относят к третичным аминам: УП-0627 — трис(диметиламинометил)резорцин; УП-0628 — 3,3',5,5'-тетракис(диметиламинометил)дифенилолпропан; УП-606/2 — 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол и т. д. Используют их соли с карбоновыми кислотами и фенолами (для отверждения последними нужны повышенные температуры).

Триэтаноламинотитанат ТЭАТ-1 — продукт переэтерификации тетрабутоксититана триэтаноламином [16]. Содержание титана (в пересчете на TiO_2) — 20—23, бутоксильных групп — не более 8—10 %.

Помимо иницирования ионной полимеризации третичным азотом (и, возможно, титаном) при температурах более 180 °С может происходить взаимодействие бутоксигрупп с ЭГ.

Характерной особенностью КТБ с различными электронодонорными соединениями (эфирами, спиртами, чаще — аминами) является высокая скорость отверждения (от 2—3 ч до нескольких секунд). Прочные КТБ позволяют создавать композиции с длительной жизнеспособностью. Например, латентный От УП-605/3р активируется при 120—160 °С. Подбирая блокирующее соединение, можно регулировать скорость распада КТБ.

Ассортимент отечественных От и основные области их применения достаточно разнообразны [4]. Представление об областях применения От различных классов дает табл. 1.2.

На основе освоенного ассортимента ЭС и От, воспользовавшись приведенной их классификацией, легко можно «спроектировать» полимерную сетку заданного типа (см. гл. 4). Накопленный обширный экспериментальный материал по активности ЭС и От и свойствам ЭП [4, 5, 7, 9, 11, 12, 14, 16—18] позволяет осуществить подбор композиций для получения ЭП с заданным свойством и по оптимальной технологии отверждения во всем диапазоне достигнутых свойств.

Физикохимия эпоксидных олигомеров

Понятие «эпоксидные смолы» распространяется на олигомерные и полимерные продукты с молекулярной массой от сотен до десятков тысяч единиц. Технология синтеза ЭС (см. разд. 1.5) обуславливает их состав. Последний, в свою очередь, определяет физико-химические свойства ЭС. Наиболее подробно эти вопросы изучены применительно к ЭД как основному типу ЭС.

В отсутствие реакций гидролиза и сшивания молекулярную структуру ЭД можно представить формулой (1.1). Однако в реальных условиях ЭО содержат концевые хлоргидриновые группы $\sim\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (*Cl*), α -гликолевые группы $\sim\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (*Gl*), остаточные фенольные группы $\sim\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (*OH*). Если обозначать глицидиловый остаток через *EP*, то в ЭД возможен следующий набор молекул по функциональным группам: *EP — EP*, *EP — Cl*, *EP — Gl*, *EP — OH*, *Cl — Cl*. Следовательно, ЭД (как и любые другие ЭО) должны характеризоваться как ММР, так и РТФ [28]. Эти показатели являются ключевыми для ЭО. Их определение базируется на использовании метода жидкостной хроматографии [1—3, 28]. Макромономеры ЭД систематизированы в табл. 2.1.

2.1. Фракционный состав и молекулярные характеристики эпоксидных олигомеров

Фракционный состав ЭД в определенной мере стабилен в пределах каждой марки (табл. 2.2).

Как видно из табл. 2.2, с ростом \bar{M}_n растет ширина ММР для ЭД, функциональность по ЭГ уменьшается, а по ГГ возрастает. Для ЭД большей молекулярной массы ширина ММР находится в пределах 1,5—1,75 [4—7]. Найденные значения ММР хорошо совпадают с рассчитанными по теории Флори для поликонденсационных процессов, что можно рассматривать как признак отсутствия разветвленных олигомеров. Большая работа, проведенная по изучению разветвленности ЭД, позволяет считать их молекулы линейными: для ЭД с $\bar{M}_n = 1600—7000$ степень разветвленности не превышает 0,2 на одну молекулу [8, 9, 29].

Т а б л и ц а 2.1. Состав ЭД и обозначения макрономеров [3]

Структура макромономера	Обозначение макромономера	Символ макрономера на рис. 2.3 и 2.4
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---}$	$n_x EP-EP$	E_x
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---}$	$n_x EP-GI$	G_x
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH} \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---}$	$n_x EP-Cl$	C_x
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---}$	$n_x EP-OH$	O_x
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---} \text{OH}$	$n_x Cl-Cl$	2
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \text{OH} \\ \quad \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---}$	$n_x Cl-OH$	1
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \text{OH} \\ \quad \\ \text{---} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \left[\text{---} \text{OCH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH} \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \right]_n \text{---} \text{OH}$		

Примечание. $x = 0, 1, 2, 3,$

Т а б л и ц а 2.2. Фракционный состав (%) * и параметры молекулярной неоднородности ЭД [1, 2]

Обозначение олигомера	ЭД-24	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8
$n_0EP - EP$	78,5—92,1	76,6—83,7	79,2—75,8	33,6—43,8	14,5—16,0
$n_0EP - Cl^{**}$	1,5—8,8	5,0—6,9	3,0—6,3	3,1—3,9	
$n_1EP - EP$	5,0—9,6	8,5—8,8	11,8—14,7	21,1—24,4	12,3—13,8
$n_1EP - Cl$	0,9—2,9	1,0—2,9	1,4—4,7	10,5—11,8	
$n_2EP - EP$	0,5—1,0	0,6—2,2	1,9—3,3	9,5—21,1	19,8—22,6
$n_2EP - Cl$	<0,2	0,2—1,0	0,5—1,4		
$n_3EP - EP$	—	<0,5	0,7	7,3—8,0	10,6—11,4
$n_3EP - Cl$	—	<0,2			
n_4^{***}	—	<0,1	<1,0	<1,3	11,1—11,6
n_5	—	—	—	—	10,2—10,7
$n \geq n_6$	—	—	—	—	14,5—20,9

Параметры молекулярной неоднородности ЭД

\bar{M}_n	350—363	356—368	377—383	469—523	797—1430
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,03—1,06	1,04—1,08	1,06—1,11	1,20—1,22	1,22—1,30
\bar{f}_n^a	1,94—1,97	1,85—1,94	1,80—1,92	~1,9	~1,8
\bar{f}_w^a/\bar{f}_n^a	1,00—1,02	1,02	1,01—1,04	1,04	1,04—1,09
\bar{f}_n^r	0,06—0,15	0,18—0,20	0,20—0,38	0,56—0,82	2,24—2,58
\bar{f}_w^r/\bar{f}_n^r	6,5—9,0	6,5—9,0	4,8—8,0	2,1—3,2	1,97—2,00

* Здесь и далее в процентах выражена массовая доля вещества.

** Возможно присутствие GI и OH в малых количествах.

*** Сумма олигомеров.

Т а б л и ц а 2.3. Молекулярные характеристики высокомолекулярных ЭД [29]

Марка ЭД	Э. ч., %	\bar{M}_n	\bar{f}_n^a
Э-20	4,76—5,16	1480—1640	1,78—1,82
Э-05	1,60—2,60	2320—3080	1,15—1,86
Э-04	1,67	3640	1,41
Э-49 [10]	1,50	5733	1,70

Усредненные молекулярные характеристики высокомолекулярных ЭД приведены в табл. 2.3, фракционный состав ПГЭ — в табл. 2.4.

Анализ зависимости молекулярной массы ЭД от исходного молярного соотношения ЭХГ : ДФП проведен в работе [11]. Показано, что расчетные и экспериментальные значения хорошо совпадают. Автор

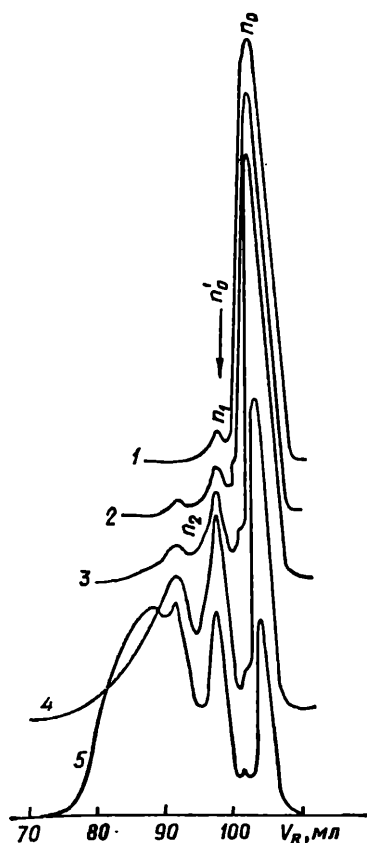


Рис. 2.1. Хроматограммы ЭД (ГПХ) [2]:
 1 — ЭД-24; 2 — ЭД-22; 3 — ЭД-20;
 4 — ЭД-16; 5 — ЭД-8

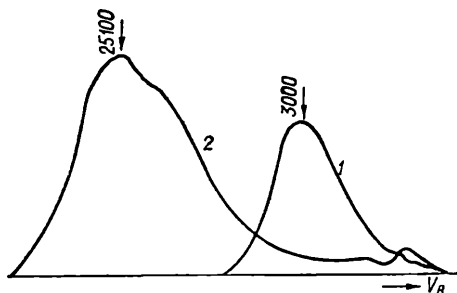


Рис. 2.2. Хроматограммы высокомолекулярных ЭД (ГПХ):
 1 — Э-05 [29]; 2 — ПГЭ [12, 14].
 Числами обозначена молекулярная масса M

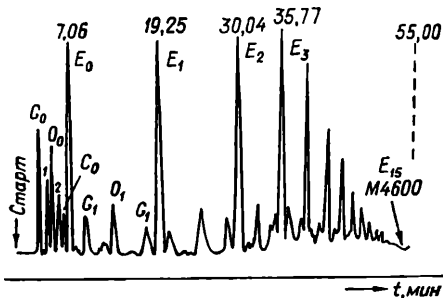


Рис. 2.3. Хроматограмма среднемолекулярной ЭД (ВЭЖХ) [3].
 Обозначения см. в табл. 2.1

[29] приводит схему расчета моментов ММР ЭД по Флори и анализирует причины возможных отклонений расчета от эксперимента:

$$\begin{aligned}
 X_{2n+1} &= \frac{(1-\alpha)^2 (r\alpha^2)^n \alpha}{1+r-2r\alpha}; \\
 Y_{2n} &= 2 \frac{(1-\alpha)(1-r\alpha)r\alpha(r\alpha^2)^{n-1}}{1+r-2r\alpha}; \\
 Z_{2n+1} &= \frac{(1-r\alpha)^2 (r\alpha^2)^n}{1+r-2r\alpha},
 \end{aligned} \quad (2.1)$$

где X_{2n+1} , Y_{2n} , Z_{2n+1} — молярные доли олигомеров $OH - OH$, $EP - OH$, $EP - EP$; индекс означает число исходных мономерных молекул в олигомере; $r = [ДФП]_0/[ЭХГ]_0$; α — конверсия по фенольным группам.

Т а б л и ц а 2.4. Фракцион

№ п. п.	Способ получения	Молекулярная масса $M \cdot 10^4$				ММР	
		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_z	\bar{M}_η	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
1	Щелочная конденсация	34,3	10,2	—	28,4	3,38	—
2	Сплавление	41,1	9,3	119,0	35,6	4,4	2,9
3		31,9	8,4	99,6	27,2	3,8	3,1
4		35,0	10,0	81,8	31,3	3,5	2,3
5		39,1	8,4	108,4	33,6	4,6	2,7

Примечание. В зарубежном исполнении ПГЭ имеют следующие обозначения: № 2 — «Эпи

Т а б л и ц а 2.5. Фракционный состав и молекулярные характеристики ЭС

Марка ЭС	Содержание олигомера (%) со степенью олигомеризации n							\bar{M}_n	Содержание, %		\bar{f}_n^g	\bar{f}_n^r
	0	1	2	3	4-6	7-10	≥11		ЭГ	ГГ		
УП-631	89,2	8,3	2,5	—	—	—	—	729	11,8	1,11	1,98	0,48
УП-637	88,3	8,6	3,1	—	—	—	—	257	33,5	3,24	1,99	0,50
ЭИС-1	51,4	18,1	8,9	9,4	4,7	2,2	—	391	22,0	—	1,87	—
УП-643	18,4	10,4	16,6	10,9	15,2	12,5	16,1	390	22,0	1,12	1,85	0,26
ЭЭТ-1	36,8	18,1	15,6	7,6	5,4	16,5	—	495	23,1	8,5	2,41	2,10
УП-610	64,1	14,9	12,8	8,2	—	—	—	—	—	—	—	—

В конце синтеза $\alpha = 1$ и выражения (2.1) принимают вид

$$X_{2n+1} = 0; \quad Y_{2n} = 0; \quad Z_{2n+1} = \frac{(1-r)^2 r^n}{1-r}. \quad (2.2)$$

Моменты ММР в процессе синтеза

$$\bar{M}_n = \frac{\sum [nM_1 + (n+1)M_2] Z_{2n+1}}{\sum Z_{2n+1}}; \quad (2.3)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum [nM_1 + (n+1)M_2]^2 Z_{2n+1}}{\sum [nM_1 + (n+1)M_2] Z_{2n+1}}$$

Для ЭД $M_1 = 226$, $M_2 = 58$ (молекулярные массы остатков ДФП и оксипропановых звеньев).

Для олигомеров ЭД ($\alpha = 1$)

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 + M_2(2-r)}{1-r}; \quad (2.4)$$

$$\bar{M}_w = \frac{M_1^2(1+r) + 4M_1M_2 + M_2^2(r^2 - 3r + 4)}{[M_1 + M_2(2-r)](1-r)}.$$

При соотношении реагентов $r = 0,9$ получают ЭД с $\bar{M}_n = 3000$ (Э-05). Расчет по формулам (2.4) дает $\bar{M}_n = 2890$, $\bar{M}_w = 5400$.

Фракционный состав $M \cdot 10^3$

<2,0	2,2—3,5	3,5—6,0	6,0—11,0	11,0—22,0	22,0—46,0	46—107	107—265	265—700
4,5	3,6	7,8	15,0	21,3	23,4	17,3	6,3	0,8
3,7	5,9	11,9	18,6	20,8	19,1	13,45	5,54	0,68
4,1	3,5	8,1	15,9	23,1	26,2	15,7	3,6	0,8
6,1	5,1	8,4	16,0	19,8	20,4	16,6	0,93	—

герм» (ПНР), № 4 — РКНН («Юнион карбайд», США), № 5 — УР-50 («Тохто касей», Япония).

Фракционный состав ряда других ЭС (по данным [10, 13]) приведен в табл. 2.5, типичные хроматограммы — на рис. 2.1—2.4.

Гель-хроматография (рис. 2.1, 2.2) дает наглядное представление о распределении олигомеров по молекулярным массам (зависимости $M(V_R)$ для ЭД приведены в работах [2, 14, 29]); распределительная обращеннофазная хроматография детализирует РТФ ЭС (рис. 2.3, 2.4). При этом проявляются олигомеры различной функциональности и даже изомеры, что не удается обнаружить на гель-хроматограммах.

Для полифункциональных ЭС большое значение приобретает дефектность олигомеров по функциональности за счет неполного эпоксицирования исходных соединений. Особенно наглядно это проявляется для эпоксиэтриольной смолы ЭЭТ-1 $C_2H_5C(CH_2OCH_2CH-CH_2)_n \cdot$



$\cdot (CH_2OH)_m$ [13]. В этом случае мономерный триэпоксид ($n = 3, m = 0$) — продукт полного эпоксицирования этриола — образуется в незначительных количествах. Преобладают мономерный диэпоксид ($n = 2, m = 1$) и моноэпоксид ($n = 1, m = 2$).

Аналогичные продукты неполного эпоксицирования обнаруживаются в эпоксиноволачных смолах [15]. В УП-610 (см. табл. 2.5) олигомер n_0 состоит из ди- и триэпоксидов (13,0 и 51,1 % ЭС).

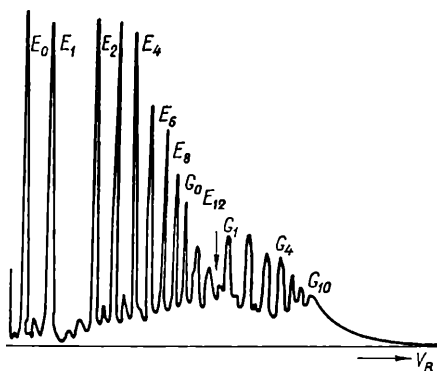


Рис. 2.4. Хроматограмма высокомолекулярной ЭД (ВЭЖХ) [3]. Обозначения см. в табл. 2.1

2.2. Растворы эпоксидных олигомеров

Изучены преимущественно растворы эпоксидно-диановых олигомеров. Зависимость характеристической вязкости (в $100 \text{ см}^3/\text{г}$) от средней молекулярной массы ЭД (ТГФ, 30°C) описывается уравнением

Марка — Хаувинка [29]

$$\begin{aligned} [\eta] &= \bar{M}_n^{0,77} \cdot 10^{-3,49} \quad (\bar{M}_n = 1500 - 8100); \\ [\eta] &= \bar{M}_w^{0,605} \cdot 10^{-3,06} \quad (\bar{M}_w = 2800 - 21\,000). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Величина $[\eta]$ является аддитивной и может быть рассчитана по фракционному составу ЭД

$$[\eta] = \sum [\eta]_i \omega_i,$$

где $[\eta]_i$ — характеристическая вязкость узкой фракции ЭД молекулярной массы M_i (по формулам (2.5)), содержание которой равно ω_i (мас. доли). Показано [29] хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Зависимости, аналогичные (2.5), приведены также в работах [16, 17].

На этом же принципе основан расчет средневязкостной молекулярной массы $\bar{M}_\eta = \left(\sum \omega_i M_i^{\alpha_\eta} \right)^{1/\alpha_\eta}$. Для ЭД $\alpha_\eta = 0,765$ [12].

Изучение гидродинамических свойств растворов ЭД в Θ -условиях (для растворов ЭД в ТГФ Θ -температура составляет от 40 для $\bar{M}_n = 340$ до 30 °С для $\bar{M}_n = 8100$) позволило определить невозмущенные размеры полимерной молекулы [29]: $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ равно 0,088 (для гауссовых клубков) и 0,095 нм (для персистентной цепи). Соответственно длина сегмента Куна A составляет 2,8 и 3,3 нм. При этом принято, что M повторяющего звена — $\text{OPhC}(\text{CH}_3)_2\text{PhOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ — равна 284, а расстояние между его концами (проекция на направление основной оси) — 0,77 нм [18]. Тогда статистический сегмент Куна ЭД составляет 3,6 и 4,3 повторяющейся единицы (для гауссовых клубков и персистентной цепи). Диаметр полимерной цепи $d = 0,59$ нм, что близко к значению, определяемому размерами бензолных ядер в фрагментах ДФП [29].

2.3. Структурная организация эпоксидных олигомеров

Значительные размеры молекул ЭО, особенно ПГЭ, приводят к существенным ММВ, что может проявляться в возникновении ассоциатов и крупных образований типа кластеров. Однако вопрос о строении и природе ассоциатов в ЭО остается открытым. Предполагается термофлуктуационный характер ассоциатов со временем структурной релаксации $\tau_c = 10^{-5}$ — 10^{-3} с и размерами в десятки нанометров [19].

Наличие гидроксильных групп (водородные связи), бензолных ядер (π — π -взаимодействия) и полярных эпоксидных и простых эфирных групп (дипольные взаимодействия) способствуют высокому уровню ММВ в ЭД. Энергетический спектр этих взаимодействий не очень широк [20]: примерно от 20 для водородных связей до 4 кДж/моль для вандерваальсовских взаимодействий. Это позволяет считать вероятным образование ассоциатов во всем диапазоне молекулярных масс ЭД. В пользу образования ассоциатов свидетельствуют результаты исследования спектров мутности растворов, данные об адсорбции олигомеров и структуре поверхностных слоев [21]. С этих же позиций интер-

претированы результаты исследований ЭД методами электрической проводимости и сорбционно-диффузионным [22].

Повышение уровня ММВ (рост M и, следовательно, концентрации ГГ) вызывает усложнение и упрочнение ассоциативных структур, увеличение их размеров, а рост температуры ведет к их интенсивному разрушению.

Эффективный размер неоднородностей, по данным метода спектра мутности, составляет от 0,05 мкм для ЭД-24 до десятых долей микрометра для ЭД-8, по вязостным характеристикам — от долей микрометра для УП-637 до десятков микрометров для ЭД-20 при 45 °С, а τ_c достигает 0,09 с при 25 °С [22].

Такие гигантские долгоживущие образования можно представить как макроучастки флуктуационной сетки макромолекул ЭД, возникшей за счет водородных связей и других видов ММВ. Этому способствует форма макромолекул ЭД, которые представляют собой линейные умеренно жесткие цепочки (сегмент Куна не более 3,3 нм), что при $M < 2000$ соответствует слегка изогнутому стержню. Поскольку упаковка макромолекул в таких образованиях должна иметь определенную ориентацию (вдоль оси молекулы), то эти участки могут различаться только ею. Различие в ориентации должно отражаться на светорассеянии. Действительно, оценка размеров таких образований методом лазерного светорассеяния * дала значение эффективной молекулярной массы $2,5 \cdot 10^9$, что соответствует эффективному размеру 0,18 мкм.

Естественно, что на протяжении такого участка флуктуационной сетки могут проявляться и другие виды неоднородности, которые фиксируются различными методами. Так, по данным [23], размер ассоциатов не превышает 15,5 нм, а время их жизни — 10^{-8} — 10^{-7} с ($T = 393$ К).

Тщательное исследование ЭД импульсным методом ЯМР также позволяет обнаружить неоднородность их кинетических свойств [24, 25]. Однако причиной этого является не образование ассоциатов, а молекулярная неоднородность (полидисперсность) [24].

Введение растворителя отражается на склонности олигомеров к ассоциации, поскольку сольватация ЭО растворителем препятствует взаимодействию олигомер — олигомер и тем самым образованию флуктуационной сетки. В работе [29] изучена склонность ЭД к ассоциации в хлороформе и этилцеллозольве. Исследовали ЭД с $\bar{M}_n = 2070$, $\bar{M}_w = 3750$ (I) и $\bar{M}_n = 6800$, $\bar{M}_w = 16300$ (II). Поскольку длина статистического сегмента составляет около 1000 у. е. (см. разд. 2.2), олигомеры I представляют собой персистентные молекулы, а II — клубки. Вязкость их умеренно концентрированных растворов описывается уравнением Мартина

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 C = [\eta] \exp(K_M [\eta] C), \quad (2.6)$$

где K_M — константа Мартина, значение которой уменьшается с улучшением качества растворителя.

* Эксперимент проведен для осушенного и обеспыленного образца ЭД-16 при 70 °С на приборе французской фирмы «Кульtronикс» «Культер 4Н».

Значения K_M , представленные в работе [29], свидетельствуют, что в условиях эксперимента этилцеллозоль является термодинамически лучшим растворителем, чем хлороформ. Следовательно, ЭД проявляют большую склонность к образованию флуктуационной сетки в хлороформе.

Температурная зависимость вязкости растворов выражается уравнением Френкеля — Эйринга [26]

$$\eta = A \exp(\Delta F/RT), \quad (2.7)$$

где A — предэкспонент (определяют по температурной зависимости вязкости чистого растворителя); ΔF — изменение свободной энергии активации вязкого течения.

Согласно [29], для хлороформа

$$\eta = 10^{-4.47} \exp(6900/RT), \quad (2.8)$$

для этилцеллозоля

$$\eta = 10^{-5.25} \exp(14\,200/RT). \quad (2.9)$$

Параметры активации вязкого течения растворов приведены на рис. 2.5, из которого видно, что они меняются монотонно, т. е. в изученных системах структурные перестройки не наблюдались.

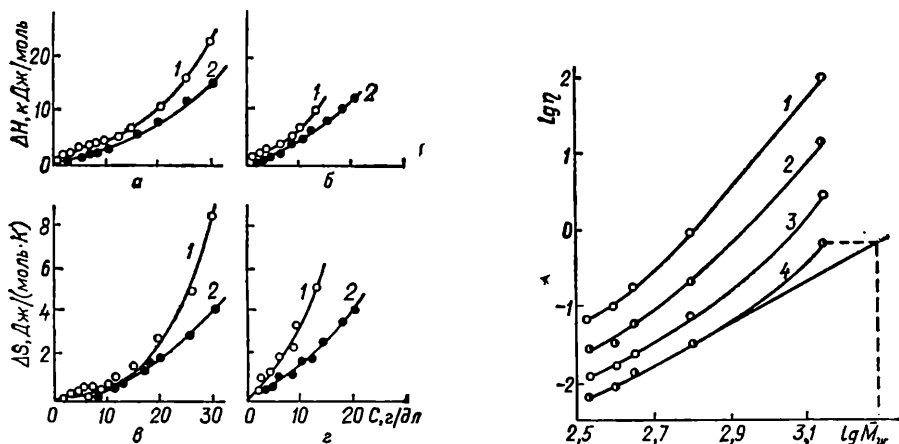


Рис. 2.5. Концентрационная зависимость эффективных энергии активации ΔH и энтропии активации ΔS вязкого течения растворов эпоксидных олигомеров с $\bar{M}_w = 3750$ (а, в) и $\bar{M}_w = 16\,300$ (б, г) в хлороформе (1) и этилцеллозоле (2) [29]

Рис. 2.6. Зависимость вязкости η (Па · с) от молекулярной массы \bar{M}_w ЭД для температуры 333 (1), 353 (2), 373 (3), 403 К (4)

Особый интерес представляет вязкость расплавов ЭО, поскольку она является важной технологической характеристикой. Для ЭД с $\bar{M}_n \leq 860$ в диапазоне 323—418 К при скорости сдвига 11,1—4860 с⁻¹ установлен ньютоновский характер течения. На рис. 2.6 представлена зависимость вязкости ЭД от \bar{M}_w в координатах уравнения для узко-

$$\eta = aM^{\alpha_n}, \quad (2.10)$$

где a и α_n — константы для данной температуры.

Из рисунка видно, что на линейном участке $\alpha_n = 3,6$ (333 К) — 2,7 (403 К). Это можно интерпретировать как наличие флуктуационной сетки [26]. Отклонение от зависимости (2.10) можно отнести за счет дополнительного образования Н-комплексов в составе упомянутой сетки, что ведет к повышению ее плотности и, следовательно, усилению зависимости (2.10) (штриховая линия на рис. 2.6).

Температурные зависимости вязкости ЭО представлены на рис. 2.7, а эффективные энергии активации вязкого течения — в табл. 2.6 и на рис. 2.8.

Найдено, что температурная зависимость вязкости расплавов ЭД с $\bar{M}_n = 376-3020$ в диапазоне $T_c + 15 \text{ К} \leq T \leq T_c + 120 \text{ К}$ определяется уравнением Фогеля — Фалчера — Таммана. Аналогично описываются и другие релаксационные параметры ЭД — время ядерной магнитной поперечной релак-

Таблица 2.6. Эффективные значения энергии активации вязкого течения эпоксиэфенольных олигомеров [10]

Эпоксидный олигомер	Температурный диапазон, °С	ΔH , кДж/моль
ДГЭ ДФП	25—50	93
ЭД-22	25—50	96
ЭД-20	25—50	114
ЭД-16	30—60	121
ЭД-8	65—80	135
УП-643	35—50	120
ЭИС-1	25—50	99
УП-637	25—35	73

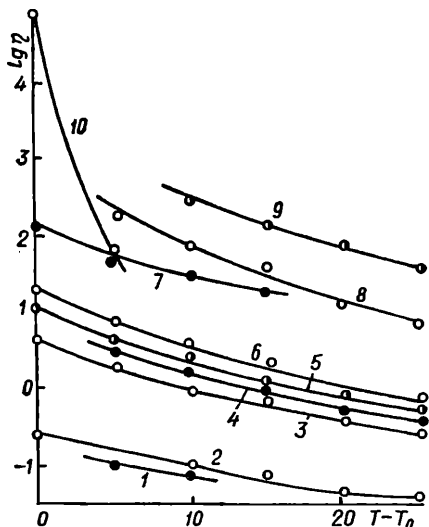


Рис. 2.7. Температурная зависимость вязкости η (Па с) ЭО:

1 — УП-631; 2 — УП-637; 3 — ДГЭ ДФП; 4 — ЭД-22; 5 — ЭИС-1; 6 — ЭД-20; 7 — ЭД-8; 8 — ЭД-16; 9 — УП-643; 10 — Э-49.
 T_0 равно 393 (1, 10), 338 (7) и 298 К (2—6, 8, 9)

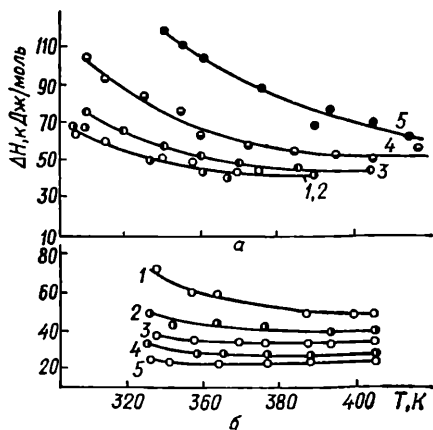


Рис. 2.8. Температурная зависимость эффективной энергии активации ΔH вязкого течения расплавов ЭД (а) и растворов ЭД-16 в дибутилфталате (б):

а: 1 — ДГЭ ДФП; 2 — ЭД-22; 3 — ЭД-20; 4 — ЭД-16; 5 — ЭД-8; 6: 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,7; 5 — 0,9 мас. доли растворителя

сации T_2 и время корреляции диэлектрической релаксации $\tau_{c,d}$ [24]:

$$\ln \tau_{c,d} = A + B/(T - T_0). \quad (2.11)$$

Это свидетельствует, что причиной изменения релаксационных параметров ЭД является изменение свободного объема системы с температурой. Определены значения T_0 [24]: 175 (ДГЭ ДФП), 230 (ЭД-16) и 250 К (ЭД-8).

Высокий уровень ММВ обуславливает переход ЭД с $\bar{M}_n \geq 1000$ в стеклообразное состояние при комнатной температуре. Температура размягчения ЭД зависит от ее молекулярной массы [29]:

$$T_p = 132 - 8,5 \cdot 10^4 / \bar{M}_n. \quad (2.12)$$

T_p выше температуры стеклования T_g олигомеров.

Общепризнано, что ЭД являются аморфными. Однако ДГЭ ДФП представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 42—45 °С, ЭД с высоким содержанием ДГЭ ДФП кристаллизуются при длительном хранении. В работе [29] методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что это выкристаллизовывается ДГЭ ДФП. Данный процесс резко ускоряется при добавлении

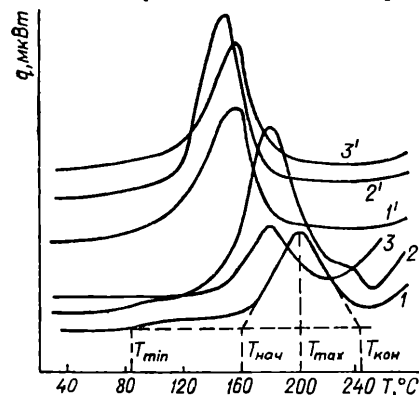


Рис. 2.9. Кривые тепловыделения q реакций ДГЭ ДФП (1, 1'), УП-637 (2, 2'), УП-643 (3, 3') с амином ДХ (1—3) и ангидридом ИМТГФА (1'—3') в режиме линейного подъема температуры (2 К/мин) [10]

алюминиевой пудры (100 мкм), γ -оксида железа (1—2 мкм), сажи, т. е. при введении центров кристаллизации. Определенная упорядоченность проявляется и для высокомолекулярных ЭД (типа Э-05 при прогреве 50 ч при 110 °С). Однако интенсивность сигналов мала, а размеры образований не превышают 15 нм. Более длительный прогрев в диапазоне 100—130 °С не приводит к повышению интенсивности сигнала.

2.4. Активность эпоксидных смол

Активность ЭС обусловлена реакционной способностью ЭГ (которая, в свою очередь, зависит от химического строения молекул ЭС), вязкостью системы (зависит от M ЭС и температуры) и склонностью к формированию сетки (зависит от M и f^3). Ясно, что активность должна устанавливаться в строго оговоренных условиях (реагенты и их соотношение, температура). В настоящее время стандартизирован только один показатель — время желатинизации $\tau_{ж}$ (по ГОСТ 10587—84 «Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные»). Он коррелирует со временем достижения предельной вязкости (по ГОСТ 20834—75 [31]) и показателем $\tau_{ж}$, определяемым по отрыву нити [14]. Эти показатели

зависят от всех перечисленных выше факторов и характеризуют жизнеспособность композиций на основе ЭО.

Для оценки реакционной способности ЭО применяли метод микрокалориметрии. Типичные кривые тепловыделения представлены на рис. 2.9. В качестве оценочных показателей использовали минимальную температуру, при которой начинается взаимодействие, T_{\min} , а также температуры начала основного процесса $T_{\text{нач}}$, максимальной скорости реакции $T_{\text{мах}}$ и окончания основной реакции $T_{\text{кон}}$. Значение T_{\min} определяется наличием примесей, $T_{\text{нач}}$ — присутствием компонентов,

Т а б л и ц а 2.7. Жизнеспособность различных композиций $\tau_{\text{ж}}$ [10] (параметры уравнения $\lg \tau_{\text{ж}} = A - BT$)

Эпоксидная смола	A	B
ДГЭ ДФП	9,051/12,319	0,0170/0,0269
ЭД-24	9,051/11,486	0,0170/0,0243
ЭД-20	9,187/11,723	0,0174/0,0248
ЭД-8	8,987/11,053	0,0167/0,0233
УП-643	9,890/12,378	0,0200/0,0276
ЭИС-1	9,233/11,464	0,0179/0,0241
УП-637	9,227/11,959	0,0182/0,0262
УП-631	9,182/11,246	0,0166/0,0236

Т а б л и ц а 2.8. Жизнеспособность различных композиций в режиме линейного нагрева [10]

Эпоксидный олигомер	Температура гелеобразования $T_{\text{ж}}$, °C	Время гелеобразования $\tau_{\text{ж}}$, мин
ДГЭ ДФП	199/152	110/88
ЭД-24	199/162	110/91
ЭД-20	199/160	110/90
ЭД-8	203/164	113/92
УП-643	172/147	97/84
ЭИС-1	186/165	103/93
УП-637	176/147	99/84
УП-631	210/164	118/92

Примечание. Здесь и в табл. 2.8 в числителе представлены значения для композиции с амином, в знаменателе — с ангидридом.

катализирующих основную реакцию (доноры протонов для композиций с амином, третичный амин для композиций с ангидридом и т. д.), $T_{\text{кон}}$ — в основном отверждающей системой: 220—240 °C (амин), 171—190 °C (ангидрид). По $T_{\text{мах}}$ эпоксифенольные олигомеры располагаются в ряд [10]: ЭИС-1 > УП-637 > УП-643 > ЭД-20 \approx ЭД-8 > УП-631 \approx ДГЭ ДФП (при отверждении амином); ЭД-8 \approx ЭД-20 > УП-637 \approx УП-631 > УП-643 > ЭД-24 \approx ДГЭ ДФП \approx ЭИС-1 (при отверждении ангидридом). Наблюдаемые различия в реакционной способности и сложный характер ее изменения обусловлены как различием в реакционной способности оксиранового цикла [27], так и присутствием и концентрацией доноров протонов и катализирующих добавок.

Для технологических целей предпочтительно использовать комплексный показатель — жизнеспособность. Результаты его определения в изотермическом режиме ($\tau_{\text{ж}}$) и режиме линейного подъема температуры (2 К/мин) ($\tau_{\text{ж}}$, $T_{\text{ж}}$) для стехиометрических композиций ЭС с ДХ и ИМТГФА (с ускорителем УП-606/2 в количестве 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. композиции) приведены в табл. 2.7 и 2.8 (для диапазона температур 110—160 (с амином) и 100—150 °C (с ангидридом)).

Отдельные методы физикохимии ЭО рассмотрены в сборнике [30]. Возможности метода ИК-спектроскопии для изучения химического строения, молекулярной неоднородности и структурной организации ЭС систематизированы в обзоре [32].

Структурная организация эпоксиполимеров

Направленное получение материалов с заданными свойствами для конкретного применения (в том числе на основе ЭП) предполагает знание взаимосвязи условий синтеза (технологии) со структурой, с одной стороны, и структуры со свойствами — с другой [1]. В этой главе рассмотрены структурная организация ЭП и ее связь с макроскопическими свойствами. Вопросам формирования структурной организации ЭП посвящена глава 4. В последующих главах рассматривается конкретное применение ЭП, т. е. реализуется принцип современной химической систематики: структура — свойство — функция [2].

Рассматривая структурную организацию ЭП как набор постепенно усложняющихся подсистем (структурных элементов), обладающих ограниченной автономностью, когда изменение структуры данной подсистемы связано с поведением остальных подсистем [3], целесообразно выделить следующие уровни структурной организации: молекулярный, топологический, надмолекулярный [1] и микроуровень (коллоидно-дисперсный уровень организации системы [4, 5]). Для каждого уровня характерны свой набор элементов структуры, относительное взаимное их расположение и характер взаимодействия, а следовательно, свой характер тепловой и других форм движения [6]. Поэтому описание полимеров на всех уровнях структурной организации не может быть полным без учета подвижности соответствующих структурных элементов, что связано с их классификацией по стабильности [6]. Это особенно важно при рассмотрении надмолекулярной структуры. Для некристаллических (аморфных) состояний (а именно это — состояние, свойственное ЭП) характерно возникновение структур флуктуационного характера, т. е. термодинамически неустойчивых, с ограниченным временем жизни τ^* (τ^* — мера кинетической стабильности флуктуационных структур). Кинетически стабильными можно считать те структурные элементы, время жизни которых превышает длительность исследуемого процесса [6]. Структурные элементы, способные перемещаться, получили название кинетических единиц.

3.1. Общие представления о структурной организации сетчатых полимеров [1, 4, 5]

Дадим определение различным уровням структурной организации сетчатого полимера, обратив внимание на условность границ и диалектическую взаимосвязь между отдельными уровнями.

Под молекулярной структурой понимают химическое строение полимера — элементный состав повторяющихся структурных фрагментов, тип и положение функциональных групп, конфигурацию и конформацию участков полимерных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент. Ясно, что повторяющийся структурный фрагмент является «главной» подсистемой в том наборе усложняющихся подсистем, которые образуют полимерное тело, поскольку ею определяются последующие уровни структурной организации.

Следующий уровень структурной организации — топологический. Он характеризует связь и разветвленность элементов, составляющих МС. Для сетчатых полимеров характерно наличие разветвляющих звеньев. Согласно [7], макромолекулу можно условно изобразить в виде узловых точек, соответствующих разветвляющим звеньям, от которых отходят отрезки линейных цепей. Если такой отрезок соединен с одним разветвляющим звеном, его называют боковой цепью, если с двумя — внутренней.

Характер ММВ химических структурных фрагментов, сформированных из них боковых и внутренних цепей и степень упорядоченности в их взаимном расположении определяют следующий уровень структурной организации — надмолекулярный, отражающий характер упаковки и уровень физических взаимодействий в системе. По-видимому, можно говорить о различных уровнях надмолекулярной организации, высшие, стабильные во времени уровни которой могут рассматриваться как микроструктура (см. параграф 3.3.3). Согласно [8], в полимерах наблюдаются упорядоченные микрообласти (микроблоки) флуктуационной природы размером от 2—5 до 12—35 нм, которые находятся в динамическом равновесии с неупорядоченной матрицей. Время жизни таких микроблоков $\tau^* \gg 1$ с и уменьшается с ростом температуры. Различие в плотности упорядоченных и неупорядоченных микрообластей незначительно (1—2 %).

Можно предполагать, что в сетчатом полимере значительная часть микроблоков становится термодинамически стабильной за счет возникновения химических связей. Эти сетчатые фрагменты образуют в полимере микрофазу, так называемые микрогели — частицы коллоидных размеров, или гель-фракцию. Наряду с последней сетчатый полимер может содержать некоторое количество золь-фракции (непрореагировавшие исходные молекулы и примеси, низкомолекулярные продукты реакции). Важной характеристикой гель-фракции является понятие активного узла [7]. Разветвляющий узел называется активным, если из него выходят по крайней мере три трэйла * бесконечной длины (т. е. выходящих на поверхность микрогеля). Внутренняя цепь, соединяющая два активных узла, называется активной.

По мере увеличения размеров надмолекулярных образований мы переходим к коллоидно-дисперсным и микрогетерогенным системам. Такой подход оправдан и термодинамически, если в полимерной системе происходит фазовое или микрофазовое разделение. В связи с этим предлагается выделить следующий уровень структурной организа-

* Трэйл — непрерывный путь по внутренним цепям [7].

ции — коллоидно-дисперсный [5], или микроуровень. По нашему мнению, этот уровень должен характеризовать фазовую организацию системы (наличие фаз, микрофаз, промежуточных слоев, их состав, дисперсность, связность), существование поверхностей раздела и характер взаимодействия на них (в том числе наличие полостей, микротрещин и микропор, не являющихся технологическими дефектами). Разграничение НМС и микроструктуры проблематично и не всегда оправдано. Проще всего использовать формальный признак и характеризовать микроструктуру размерами и распределением образований, наблюдаемых методами электронной и оптической микроскопии.

НМС сетчатых полимеров (включая микроуровень) до настоящего времени изучена весьма слабо, несмотря на ее определяющую роль в формировании многих свойств. С одной стороны, нет оснований отрицать многообразие форм НМС для сетчатых полимеров, с другой — вполне возможно их вырождение вследствие образования сетки, что и приводит к поразительному однообразию морфологии [1, 9].

Между уровнями структурной организации нет однозначной связи. Недопустимо рассматривать один какой-то уровень в отрыве от остальных. Связи и взаимное влияние различных уровней структурной организации ЭП показаны в обзоре [10].

3.2. Количественная характеристика структурной организации сетчатых полимеров

Сложность структурной организации и взаимное влияние структурных уровней исключают простую количественную характеристику структуры сетчатых полимеров. Однако и в количественной характеристике структурных уровней нет единообразия, хотя полимерная химия располагает мощными экспериментальными методами [11]. Для характеристики МС чаще всего используют химическое строение фрагмента полимерной сетки — повторяющегося звена. Его количественной характеристикой является вандервальсовский объем ΔV [12]. Метод инкрементов позволяет определить многие свойства полимера по вкладу Q_i i -го атома в величину Q рассчитываемой характеристики [12]:

$$Q = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n \Delta V_i} . \quad (3.1)$$

Поскольку Q_i учитывает энергию химических связей и ММВ, МС можно охарактеризовать не только геометрически (ΔV_i), но и термодинамически ($Q_i \Delta V_i$). При правильном выборе фрагмента и учете взаимодействий внутри его указанные характеристики являются количественным описанием не только МС, но ТС и частично — НМС полимера. Недостаток такого подхода состоит в невозможности учесть высшие иерархические уровни НМС, прежде всего параметры микроструктуры.

ТС, как правило, характеризуют концентрацией узлов или обратной ей величиной — средним размером цепи между узлами сетки M_c [1]. Однако при этом не учитывается образование циклов различного размера и сложности, которые и определяют ТС полимерной сетки. До сих пор не существует экспериментальных методов нахождения распределения циклов по размерам. В какой-то мере эти трудности можно преодолеть созданием статистической топологической модели структуры сетчатых полимеров [1, 11, 13—18]. В основу модели структуры густосшитого полимера положено представление о сетке как совокупности случайно связанных циклов. Процесс образования сетчатой структуры моделируют на ЭВМ методом Монте-Карло. Экспериментальный анализ гель- и золь-фракций отвержденных систем подтвердил адекватность модели реальной сетчатой системе [17].

Рассмотренный модельный подход исключает необходимость описания МС, так как исходит из химического строения реагентов, механизма и условий образования сетки. К аналогичным результатам приводит приложение математического аппарата теории ветвящихся процессов к сетчатым полимерам [19—22]. Однако такое описание не затрагивает НМС и не учитывает вероятное влияние формирующейся НМС на ТС.

НМС можно охарактеризовать уровнем ММВ цепей и степенью их упорядоченности. Количественной мерой ММВ могут служить величина флуктуационного свободного объема v_f и КМУ

О характере упаковки макроцепей полимерной сетки дает представление функция радиального распределения атомов в стеклообразном полимере, которая позволяет оценить размеры областей упорядоченности. Согласно [23], в аморфных веществах соблюдается только ближний порядок, в пределах каждой элементарной ячейки, построенной так же, как и в кристалле («кристаллиты»). За пределами ячейки порядок нарушается. Эти сведения получают с помощью дифракционных методов, в частности при рентгенографическом исследовании полимеров [23—25].

Аморфное состояние в стеклообразных полимерах может быть реализовано бесконечным числом способов, что приводит к широкому набору структур, которые существуют в полимерах.

Степень упорядоченности НМС и микроструктуры проявляется в морфологических особенностях полимера [1, 14, 26, 27]. Количественной мерой последних могут служить средний размер глобулярных образований, микрофаз и пустот, наблюдаемых методами электронной и оптической микроскопии, и их распределение по размерам. Однако и этих характеристик, по-видимому, недостаточно: высказывается гипотеза о важной роли характера и распределения свободного объема в полимере [9, 28, 93].

Важная информация о структуре сетчатых полимеров получена при исследовании их молекулярной подвижности методами механической и диэлектрической релаксации, дилатометрии, термостимулированной деполяризации, ЯМР, ЭПР, калориметрии [1, 8, 14, 26]. Эти данные позволяют косвенно судить о некоторых структурных особенностях полимеров, в частности о характере подвижных фрагментов и природе

этой подвижности. С другой стороны, как отмечалось, без такой информации знания о структуре полимера нельзя считать достаточно полными.

Поскольку представления о структуре ЭП базируются на общефизических представлениях о структурной организации аморфных тел (и полимеров, в частности), обстоятельно изложенных с учетом новейших экспериментальных данных в превосходных монографиях [29, 30], эти подходы можно использовать для рассмотрения структурной организации ЭП. Так, описание структурной организации стеклообразного полимера в рамках развиваемой авторами [29] флуктуационной теории стеклования представляется исключительно перспективным, поскольку открывает принципиальную возможность описания на данной основе всех свойств полимера. Однако в этом случае в качестве параметров структурной организации необходимо использовать функции распределения дефектов (участки с повышенной, пониженной плотностью и сдвиговыми напряжениями) по величине и их эволюции при изменении внешних условий (температуры, давления), что в настоящее время нереально.

Поэтому при дальнейшем изложении ограничимся рассмотрением существующих представлений о структуре и свойствах ЭП, основанных на параметрах структурной организации последних, доступных современным экспериментальным методам [97].

3.3. Анализ представлений о структуре и свойствах эпоксиполимеров

Выше отмечалось, что структура сетчатых ЭП может характеризоваться четырьмя основными уровнями: молекулярным, топологическим, надмолекулярным и микроуровнем (микроструктурой). При этом полимерам присущи наличие и определенное распределение по объему структурных неоднородностей на молекулярном, топологическом [1, 9, 93], надмолекулярном и микроуровне [31—34]. Неоднородность структуры на всех уровнях необходимо учитывать при рассмотрении взаимосвязи структура — свойство и поведения сетчатых полимеров при различных воздействиях.

3.3.1. Молекулярная структура и свойства эпоксиполимеров

Главной структурной подсистемой ЭП является повторяющийся фрагмент полимерной сетки, включающий звенья исходного ЭО и От (см. гл. 4).

На рис. 3.1 представлено условное изображение сетки. По-видимому, выделение повторяющегося фрагмента однозначно лишь в простейших случаях. Достаточно представить себе выделение повторяющегося фрагмента для случая, когда функциональные группы прореагировали не полностью (вследствие неполного превращения или приближения реакции к топологическому пределу). Ясно, что понятие «повторяющийся фрагмент» получит статистический смысл, сам фрагмент резко

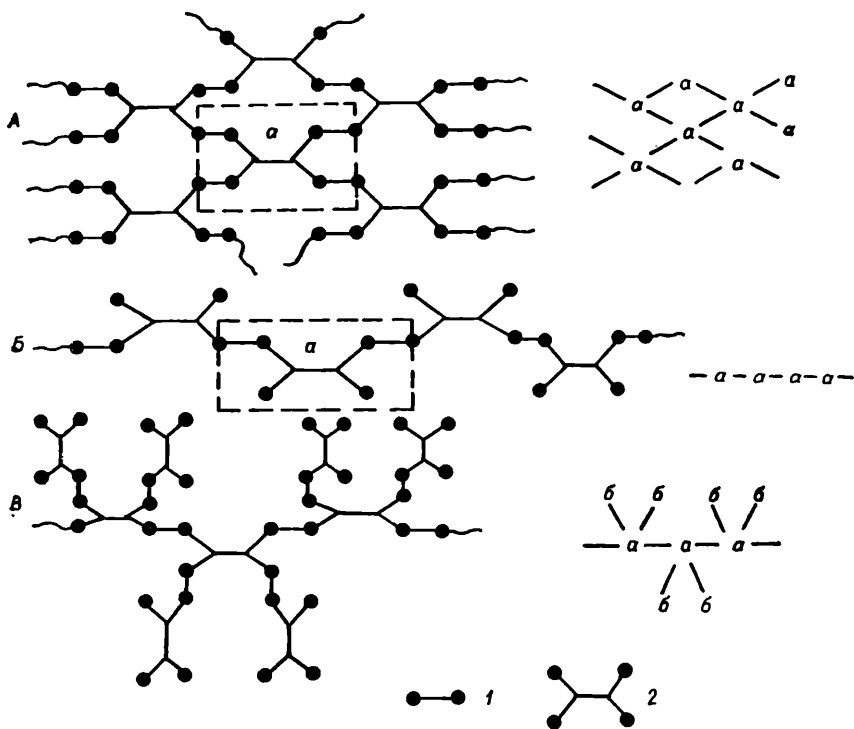


Рис. 3.1. Строение эпоксидных сеток из бифункционального ЭО (1) и тетрафункционального От (первичного диамина) (2):
 а и б — повторяющиеся структурные фрагменты; А — $K_{CT} = [NH]/[ЭГ] = 1$; Б — $K_{CT} = 2^2$
 $B - 2 < K_{CT} < 3$

увеличится и обретет собственную ТС, в результате чего грань между МС и ТС исчезнет. Хотя имеется возможность количественной оценки МС (см. разд. 3.2), чаще ограничиваются качественным сопоставлением, отмечая существенное влияние МС на свойства полимера [34, 94, 95]. Подвижность и полярность внутренних и боковых цепей в повторяющемся фрагменте представляют собой те основные характеристики, которые определяют влияние МС на более высокие уровни структурной организации и свойства ЭП.

Мерой гибкости (жесткости) полимерной цепи выступает длина сегмента, т. е. контурная длина отрезка цепи, для которого проявляется «свободное» вращение крайней связи относительно начальной [35]. Поведение полимеров определяется, как правило, кинетической гибкостью, которая зависит от режима воздействия (когда время воздействия $t < \tau^*$ — среднего времени конформационных переходов).

Важнейшая структурная особенность густосетчатых полимеров — отсутствие в них длинных макромолекулярных цепочек между активными узлами (сшивками). Наиболее длинные внутренние (междузловые) цепи в таких сетках содержат, как правило, меньше скелетных атомов, чем кинетические сегменты в линейных полимерах близкого

состава [11]. Так, для эпоксидно-диановых олигомеров длина сегмента Куна равна четырем повторяющимся единицам ($M \approx 1000$) [96], тогда как M_c для эпоксиаминного полимера — около 300.

Вполне вероятно, что при рассмотрении структуры и свойств сетчатых полимеров необходимо учитывать не только кинетическую гибкость (подвижность) отдельных цепей сетки, но также подвижность более сложных сетчатых образований как на топологическом (отдельных циклов, системы циклов), так и на надмолекулярном (глобулярных образований) уровне.

Э. Ф. Олейник показал [93], что алифатические цепочки в густо-сетчатых эпоксиаминных полимерах обладают повышенной гибкостью. Их конформационный набор, а следовательно, и кинетическая гибкость практически не зависят от того, где они находятся: в молекуле олигомера, в цепи линейного или сетчатого полимера. Это фундаментальное положение весьма важно, поскольку свидетельствует об определяющем влиянии характеристик исходных молекул олигомеров и O_t на свойства отвержденных полимеров. Последнее подтверждается и таким экспериментальным фактом: скорость распространения продольных ультразвуковых волн в отвержденных ЭП есть аддитивная сумма скоростей ультразвука в исходных олигомере и O_t [10].

Многочисленные исследования влияния химической структуры на свойства ЭП [34, 36, 37, 94, 95] показывают, что изменения всего комплекса свойств полимеров можно добиться изменением либо природы исходных олигомеров и O_t , либо соотношения олигомер O_t . При этом происходит изменение подвижности фрагментов сетки вследствие изменения ТС и НМС и, следовательно, свойств ЭП. Поэтому сущность химической модификации олигомерных композиций, т. е. технологических приемов изменения эксплуатационных свойств сетчатых полимеров введением тех или иных фрагментов в структуру сетки, заключается прежде всего в целенаправленном изменении подвижности элементов трехмерной сетки. Так, для увеличения жесткости и теплоустойчивости ЭП в композиции необходимо вводить РСО или O_t , обладающие малой кинетической гибкостью молекул. Как правило, это соединения либо с очень малым расстоянием между реакционноспособными группами, либо содержащие в структуре циклические (предпочтительнее ароматические) жесткие группировки. И наоборот, для увеличения деформационных характеристик, ударной вязкости, снижения теплоустойчивости необходимо вводить в полимер фрагменты с повышенной кинетической гибкостью, например длинные алифатические, оксифирные и другие линейные цепочки. Очевидно, что молекулярная подвижность определяется уровнем ММВ в стеклообразном состоянии и топологией сетки (ковалентными связями) — в высокоэластическом.

Энергия ММВ (от дисперсионных сил до водородных связей [47]) имеет значения порядка 2—40 кДж/моль, эффективные расстояния — 0,3—1 нм. Интенсивность всех ММВ, кроме дисперсионных, с повышением температуры падает [38].

Поскольку дипольный момент μ элемента сетки (элементарного образования) равен векторной сумме μ_i полярных групп, распределенных в ней, значение дипольного момента сетки определяется ее конфи-

мацией и порядком расположения в ней полярных групп. Другими словами, полярность сетчатого полимера зависит не только от наличия в нем полярных групп, но и от взаимного расположения последних в структуре сетки.

Многие физико-механические свойства стеклообразных полимеров (и ЭП, в частности) по уровню соответствуют лишь действию дисперсионных сил [39, 93], хотя в полимерах могут реализоваться и другие силы. В. В. Коршак полагает [38], что на долю ММВ, обусловленных дисперсионными силами, приходится 80—90 % всех видов ММВ. Считается, что наблюдаемые расхождения теоретических и экспериментальных значений физико-механических характеристик обусловлены наличием различного рода дефектов, которые снижают прочностные характеристики полимеров [39, 40]. Э. Ф. Олейник [93] указывает, что главной причиной, приводящей к этому, является аморфное состояние полимеров (т. е. нерегулярное распределение материальных носителей прочности). Представляется обоснованным подход, когда признается возможность существования неоднородностей на всех уровнях структурной организации. Тогда неоднородности НМС и микроструктуры, переходящие в пределе в фазовую гетерогенность, должны неизбежно приводить к появлению ослабленных зон, которые определяют свойства полимера. На этом базируются представления о микрогетерогенном характере структуры сетчатых полимеров [31—34, 41].

Наличие полярных групп, их расположение в сетке могут заметно уменьшать подвижность элементов структуры, а следовательно, и их влияние на свойства сетчатых полимеров. Уменьшение подвижности элементов структуры полимера приводит к повышению жесткости (т. е. модуля упругости), теплостойкости.

Таким образом, рассмотрение свойств стеклообразных сетчатых полимеров с учетом их химической структуры следует проводить с позиций изменения подвижности элементов структуры вследствие изменения полярности, природы узла, кинетической гибкости межузловых фрагментов. До недавнего времени предсказание характеристик ЭП по их химическому строению [34, 36, 37, 94, 95] носило лишь качественный характер, основанный на сравнительном сопоставлении. В последние годы получает распространение (особенно после выхода книги Ван-Кревелена [42]) общий принцип аддитивности, базирующийся на суммировании вкладов отдельных атомов, связей и групп, входящих в макромолекулу, в показатели макроскопических свойств тела, состоящего из этих молекул (прочность, плотность, T_g и т. п.) [12]. Для ЭП наиболее эффективным оказался метод групповых вкладов. Работы Б. А. Розенберга с сотр. [26, 27, 43] показали полезность применения принципа аддитивности для расчета некоторых характеристик эпоксиаминных полимеров; тем самым подтверждена определяющая роль химической структуры в этих полимерах. Вместе с тем эти же авторы [14, 27] доказали, что принцип аддитивности имеет существенные ограничения, так как не учитывает неоднородности структурной организации ЭП.

3.3.2. Топологическая структура и свойства эпоксиполимеров

Вполне очевидно, что из 2—3 элементарных молекулярных цепочек при незначительном изменении их химической структуры можно построить различные типы сеток.

В работах [1, 9, 11, 13] структуру сетчатых ЭП рассматривают как систему циклов разного строения и различной меры связанности между собой.

Кроме упомянутых выше теоретических подходов (см. разд. 3.2) известны также экспериментальные исследования, в которых делаются попытки изучить влияние циклических структур на свойства ЭП. Так, в работе [44] показано, что модуль высокоэластичности полимеров на основе ДГР почти в два раза выше, чем на основе ДГП, что объясняется циклизацией в последних.

По мнению авторов [1, 45], образование продуктов циклизации представляет собой одну из главных причин наличия в реальных сетчатых полимерах золь-фракции. В связи с этим авторы [1] видят причину падения прочности ЭП с ростом содержания золь-фракции в повышении дефектности сетки на топологическом уровне.

Наряду с представлением о сетчатых полимерах как системе циклических структур их можно представить как систему различным образом распределенных по объему межузловых цепей разного размера. В рамках этих представлений основными характеристиками ТС идеальной сетки являются концентрация узлов v_c и цепей n_c или M_c , связь которых друг с другом и модулем высокоэластичности сетки E_∞ задается выражениями [1, 46]

$$n_c = f v_c / 2; \quad (3.2)$$

$$M_c = \rho / n_c = 3\rho RT / E_\infty, \quad (3.3)$$

где f — функциональность узла сетки; ρ — плотность полимера; E_∞ — модуль высокоэластичности, измеренный при температуре T , К.

К настоящему времени проблема связи v_c (M_c) с основными физико-механическими и теплофизическими свойствами при температурах эксплуатации достаточно хорошо изучена для редкосетчатых полимеров [47] и в меньшей мере — для густосетчатых [1]. Тем не менее для последних общепринятым является то, что v_c (M_c) однозначно определяет свойства густосетчатых полимеров в высокоэластическом состоянии: прочность, модуль упругости, предельные деформации, набухание в растворителях. В ряде работ [47—49] показано, что использование простых соотношений кинетической теории высокоэластичности позволяет находить взаимосвязи свойств ЭП с их ТС. В стеклообразном состоянии роль последней еще далеко не ясна [1].

В работе [50] изучено влияние длины цепи между узлами сетки на механические свойства ЭП. Значения M_c варьировались в пределах 330—1460 различным количеством ДДМ. Из полученных данных автор делает вывод, что разрушающее напряжение при растяжении σ_p не зависит, а модуль упругости E и относительное удлинение при разрыве e_p мало зависят от длины цепи между узлами. В работе [49] показано, что для эпоксиаминных полимеров, полученных на основе

олигомера ЭД-24 и От ДХ в различных соотношениях, зависимость прочностных свойств от M_c может проходить через экстремум при изменении размеров межузлового фрагмента. Тенденция к увеличению прочности и T_c с уменьшением M_c прослеживалась и в более ранних работах [51, 52].

Большой объем исследований, касающихся изучения зависимости физико-механических свойств ЭП от концентрации узлов химической сетки, основан на варьировании температурно-временных условий отверждения [53—56, 93]. Во многих работах этого направления показана экстремальная зависимость механических характеристик от степени и отверждения. Весьма ценным выводом, сделанным по результатам этих исследований, является установление того факта, что максимальная концентрация узлов химической сетки не всегда соответствует наиболее высоким прочностным показателям ЭП [53, 93]. Иными словами, для каждой характеристики существует оптимальное время отверждения (при заданной температуре), которое меньше времени, необходимого для максимального отверждения [54]. Такие свойства ЭП, как поверхностная твердость, предел текучести (разрушающее напряжение) при сжатии, температура стеклования и деформационная теплоустойчивость, будут максимальными при реализации наибольшей v_c , возможной для данной структуры [55]. Для прочности и деформационных характеристик при растяжении, изгибе, ударной вязкости существует оптимум M_c для каждой из характеристик и каждого типа ЭП.

Таким образом, как видно из изложенных данных, ТС сложным образом влияет на комплекс физико-механических, теплофизических и других свойств ЭП. Механизм этого влияния, особенно на свойства стеклообразных ЭП, во многом еще не ясен и трактуется по-разному. В значительной мере это обусловлено тем, что многие авторы, варьируя ТС, одновременно изменяют НМС, как это имеет место при варьировании степени отверждения.

3.3.3. Надмолекулярная структура, микроструктура и свойства эпоксиполимеров

До сих пор отдельные исследователи отождествляют НМС ЭП с их морфологией, что, на наш взгляд, совершенно лишено оснований. Тем не менее данные о морфологии ЭП заслуживают рассмотрения, поскольку являются результатом прямых наблюдений структурных особенностей.

Исследования ЭП методами механической и структурной релаксации [57, 58], твердофазной дилатометрии [59], набухания в растворителях [60, 61], светорассеяния [62] свидетельствуют, что в ЭП существуют по крайней мере две области с различной концентрацией узлов трехмерной сетки. Во всех перечисленных выше работах совокупность полученных данных объясняют с позиций микронеоднородного строения ЭП. Многочисленные исследования, проведенные методами оптической и электронной микроскопии, указывают, что ЭП, как и другие сетчатые полимеры, обладают глобулярной структурой. В работе [33] показано, что ЭП построены из глобул размером 10—20 нм, состоящих

из агрегатов размером порядка 3 нм и соединенных друг с другом структурной сеткой из частиц или полос величиной 1,5—2 нм. При этом авторы полагают, что наличие подобных структур определяет механические свойства и процессы разрушения ЭП. В работах [34, 62—66] показано, что размеры глобулярных образований ЭП различной химической природы меняются от 30 до 90 нм. При этом на фоне таких образований встречаются анизодиаметрические морфологические образования с размерами до 0,1 мкм.

Котрелл [59, 64] провел исследования морфологии ЭП методами электронной, оптической микроскопии и сопоставил их результаты с измерениями микротвердости и плотности. Показано наличие крупных твердых структурных образований, названных автором флоккулами. Размеры их варьируют в пределах 20—90 мкм, межфлоккулярных зон — от 0,5 до 0,8 мкм. Плотность флоккул оказалась равной $1,227 \text{ г/см}^3$, а плотность вещества в межфлоккулярном пространстве менялась от 1,01 до $1,08 \text{ г/см}^3$. Автор предполагает гексагональную упаковку флоккул в полимере. Электронно-микроскопическое исследование показало в этих полимерах наличие глобулярных образований с размерами до 90 нм. Таким образом, флоккула является, очевидно, вторичным образованием и содержит до 10^9 глобул.

Известен ряд работ [59, 63, 67, 93], в которых прослеживается влияние условий отверждения на морфологию ЭП. Так, в работе [68] показано, что морфология полимера существенно зависит от температуры и времени отверждения. После прогрева при невысоких температурах, когда отверждение не прошло до конца, полимеры не обладают хорошо выраженной структурой. С увеличением степени отверждения в полимере появляется глобулярная структура, размеры частиц которой сильно зависят от температуры и вида От [63]. При полном отверждении заметно объединение глобул в цепи и сетки. Наблюдается также зависимость микроструктуры от скорости подъема температуры до заданной предельной температуры. При меньшей скорости подъема температуры размеры глобул увеличиваются и их агрегация более выражена [68]. В работе [59] отмечается влияние температуры гелеобразования на размер глобул: чем выше температура, тем они меньше. Исследования [93] показали, что варьирование температурно-временных условий отверждения эпоксиаминных полимеров приводит к изменению размеров и формы глобул, однако физико-механические свойства полимеров при этом практически не меняются.

Упаковка и микроструктура эпоксиполимеров. Нерегулярность упаковки узлов и межузловых фрагментов полимерной сетки (неупорядоченность НМС) и полости в микроструктуре составляют избыточный, или свободный, объем полимера. Анализ концепции свободного объема проведен Ю. С. Липатовым [28]. Следует различать физический (флуктуационный) свободный объем v_f и геометрический («замороженный») $v_{\text{геом}}$. Последний включает объем дефектов (пор) [70].

Молекулярные перегруппировки осуществляются за счет движения дырок, соответствующих определенным кинетическим единицам с характерной частотой тепловых колебаний [28]. Размеры подвижных дырок обуславливают возможность протекания того или иного релак-

сационного процесса, его кооперативность, спектр времен релаксации. Это, в свою очередь, определяет макроскопические свойства полимера, что подтверждается данными работы [68] по величине сдвигового объема активации $V_{сдв} = 3,0—3,9 \text{ нм}^3$ для ЭП на основе ДГР и 2,6-диаминопиридина (соответствует линейному размеру около 1,5 нм и свидетельствует о кооперативном перескоке 8—9 элементарных звеньев полимерной сетки). С этих позиций наличие полостей меньших размеров может менять кооперативность процесса и поведение ЭП под нагрузкой, делать его более жестким при неизменных условиях испытания. Пористость отражает пустоты между НМС и может рассматриваться как элемент микроструктуры.

Интересно отметить [70] наличие нескольких изломов на изотермах всестороннего сжатия ЭП. Это трактуется как существование де-

Т а б л и ц а 3.1. Пористость эпоксиполимеров (ЭД-20 : ДХ; $K_{ст} = 1$)

Диаметр пор $2R_p$, мкм	Объем пор v' (см ³ /г)/ поверхность пор S (м ² /г)		
	Край образца	Сечение 1/3 от края образца	Середина образца
$\geq 36,5$	0,0004/—	—/—	0,0002/—
$\geq 12,1$	0,0045/0,0008	0,0080/0,0014	0,0049/0,0009
$\geq 5,8$	0,0051/0,0010	0,1530/0,0523	0,0053/0,0011
$\geq 0,003$	0,0051/0,0010	0,1530/0,00523	0,0053/0,0011

П р и м е ч а н и е. Данные ртутной порометрии («Автопор 9200» фирмы «Культроникс», Франция).

фектов различной природы на надмолекулярном уровне, поскольку только такой вид свободного объема способен уменьшаться при воздействии сравнительно небольших всесторонних сжимающих нагрузок.

Используя модели Стюарта — Бриглеба, нетрудно убедиться, что формирование $v_{геом}$ обусловлено конфигурацией и жесткостью полимерных цепей и функциональностью узлов. Но и при заданных молекулярных характеристиках $v_{геом}$ может изменяться в зависимости от топологических параметров сетки и конформационного набора составляющих ее макромолекулярных фрагментов. Сказанное иллюстрируется рис. 3.2, где представлены фрагменты полимерной сетки.

Хорошо видны образующиеся пустоты, изменение их размеров с изменением конфигурации (рис. 3.2, $a — \vartheta$) и топологии (на рис. 3.2, z условно показан малый цикл). Ясно, что не во всех случаях эти пустоты могут быть заполнены, в частности одна из причин этого — формирование полостей размером, меньшим диаметра полимерной цепи (0,6 нм [96]).

Другая причина — возникновение пустот (пористости) за счет усадки и удаления летучих веществ [34] — частично смыкается с технологическими дефектами. Для образца, полученного в условиях исключения последних, обнаружено распределение v' по сечению (табл. 3.1). Здесь v' — только часть $v_{геом}$, соответствующая открытым порам. Как отмечалось, это «замороженный» свободный объем, не принимающий участия в осуществлении молекулярных перегруппировок:

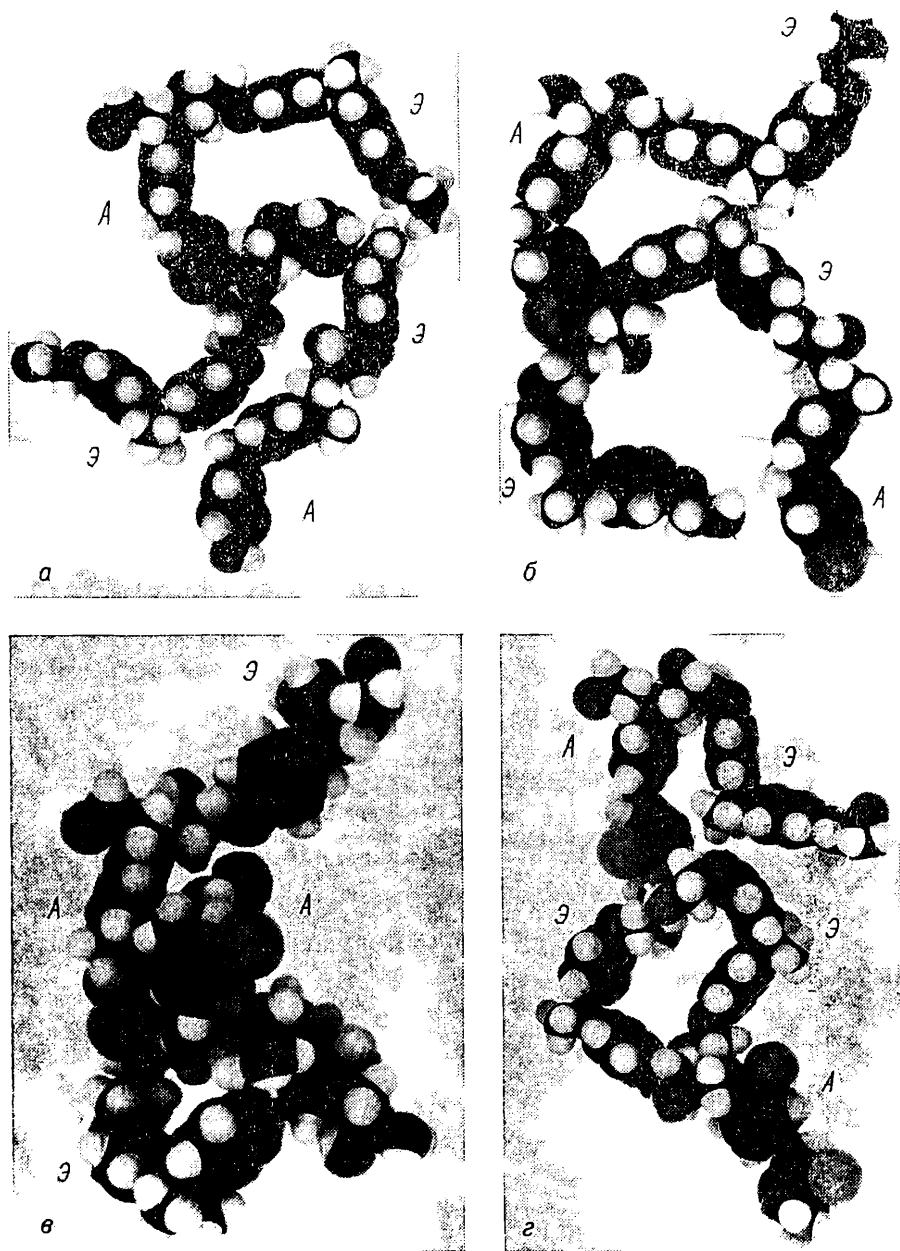


Рис. 3.2. Конформации фрагментов полимерной сетки на основе ДГЭ ДФП (Э) и ДХ (А) различной степени свернутости (а — в) и при наличии малого цикла (г)

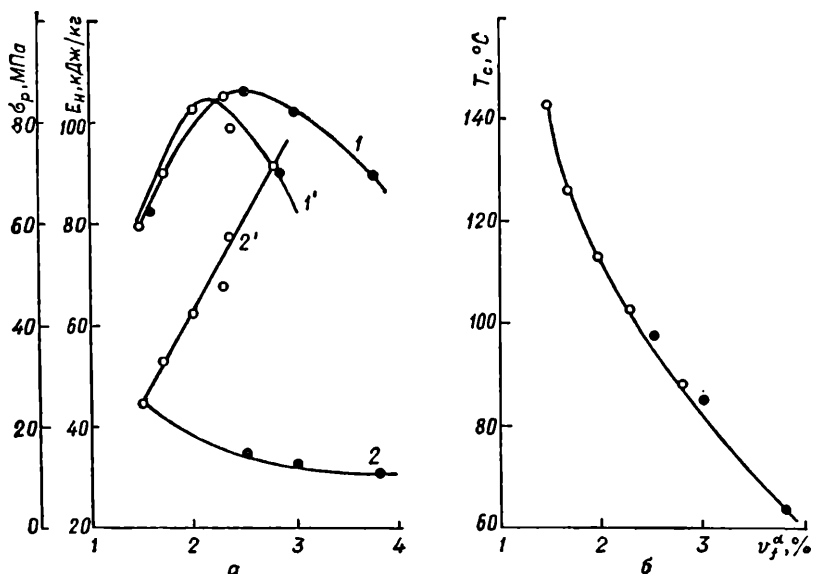


Рис. 3.3. Влияние флуктуационного свободного объема v_f^α (по данным метода диэлектрической релаксации) на изменение σ_p (а, кривые 1, 1') и T_g (б) в ряду полимергомологов на основе ЭД-24: ДХ; E_H (а, кривые 2, 2') — энергия водородных связей

в образцах, отличающихся v' в 30 раз (с краю и в сечении 1/3 от края образца), не обнаружено существенных различий в молекулярной подвижности (по данным импульсного метода ЯМР). Вместе с тем σ_p в сечении 1/3 от края заметно ниже, чем с краю и в середине [69], что свидетельствует о вкладе $v_{геом}$ в прочность ЭП.

Отсюда легко прийти к заключению о доминирующем влиянии свободного объема на физические и механические свойства стеклообразных полимеров, в том числе ЭП. Отсюда же следует заключение о роли распределения свободного объема по формам (v_f и $v_{геом}$) и размерам дырок, а также о влиянии частоты внешнего воздействия. Эта мысль иллюстрируется данными работы [71] и нашими (рис. 3.3), полученными для полимергомологов с регулируемой ТС (на рис. 3.3 кривые со штрихом — для $K_{ст} > 1$, без штриха — для $K_{ст} < 1$, общее начало — $K_{ст} = 1$). Росту отклонения от $K_{ст} = 1$ на рисунке соответствует возрастание v_f . Но для ряда ЭП с $K_{ст} > 1$ одновременно растет количество водородных связей (кривая 2'). Это отражается на зависимости $\sigma_p(v_f^\alpha)$ — она становится более четко выраженной. В обоих случаях зависимости, выражаемые кривыми 1 и 1', экстремальны, что вполне понятно, если учесть определяющую роль соотношения скоростей релаксационных процессов и приложения нагрузки. Для более «рыхлой» системы ($K_{ст} < 1$ соответствует разветвленному полимеру в отличие от $K_{ст} > 1$, соответствующего линейному [72]) это влияние менее заметно.

С другой стороны, теория вязкоупругих свойств, основанная на концепции свободного объема, исходит из положения, что некоторый

элемент структуры может перемещаться, когда доля локального относительного свободного объема превысит определенную критическую величину, которая обуславливает частоту (время релаксации) соответствующего молекулярного процесса [28]. Следовательно, спектр времен релаксации определяется распределением свободного объема. Поэтому параметры молекулярной подвижности — надежная основа прогнозирования физических свойств полимеров [73]. Конкретные характеристики релаксационных переходов для ЭП приведены в работе [57].

Любопытна близкая к линейной зависимость T_c (v_f^α) на рис. 3.3. Поскольку известно, что в ряду полимергомологов T_c линейно зависит от концентрации узлов [1, 74], это свидетельствует о влиянии ТС на v_f^α . С этой точки зрения легко объяснимы экстремальные зависимости различных деформационно-прочностных характеристик от M_c , получаемые во многих работах [1, 49].

До последнего времени v рассчитывали разными методами, в том числе из релаксационных данных по уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри (ВЛФ). Разные методы расчета приводят к различным результатам. Имеющиеся методы не позволяют оценить тонкую структуру v , что, безусловно, весьма существенно. Исследование v в ЭП методом аннигиляции позитрония позволило получить интересные результаты [75, 94]: средний размер радиуса эффективных свободных объемов 0,3—0,4 нм, их концентрация (0,5—1,3) 10^{19} см⁻³. В зависимости от продолжительности термообработки v меняется от 1,1 до 2,3 %. При температуре стеклования не происходит принципиальной перестройки структуры (увеличивается лишь размер полостей). Характер формирования и тонкая структура v зависят от исходной композиции. Но для большинства образцов (в частности, для ЭП на основе ЭД-20 и ДХ) имеет место образование микрообластей с разной плотностью сшивания, что свидетельствует в пользу микронеоднородной структуры ЭП.

КМУ для ЭП заметно выше, чем для линейных полимеров (до 0,71—0,72) [9], и изменяется в узких пределах. Это означает, что образование химических сшивок не накладывает существенных ограничений на упаковку элементов сетки и что межузловые цепи, несмотря на незначительную длину (8—12 скелетных атомов), обладают гибкостью, достаточной для реализации плотнейшей упаковки, что вполне согласуется с экспериментальными данными [93]. Корреляции между значениями КМУ и свойствами ЭП могут наблюдаться в пределах одной группы полимергомологов (при неизменном уровне ММВ).

В последнее время получено много доказательств структурной неоднородности ЭП. Это и различия в релаксационных характеристиках одного и того же структурного элемента в областях ЭП с разной плотностью сшивки [57, 76], и результаты электронно-микроскопических исследований [33, 34], и изучения нейтронного рассеяния частично дейтерированных эпоксиаминных сеток [77]. Данные импульсного метода ЯМР [78] свидетельствуют о неоднородности кинетических свойств эпоксиаминных сеток, что можно рассматривать как неоднородность на уровне ТС, но не исключают возможность выхода на неодно-

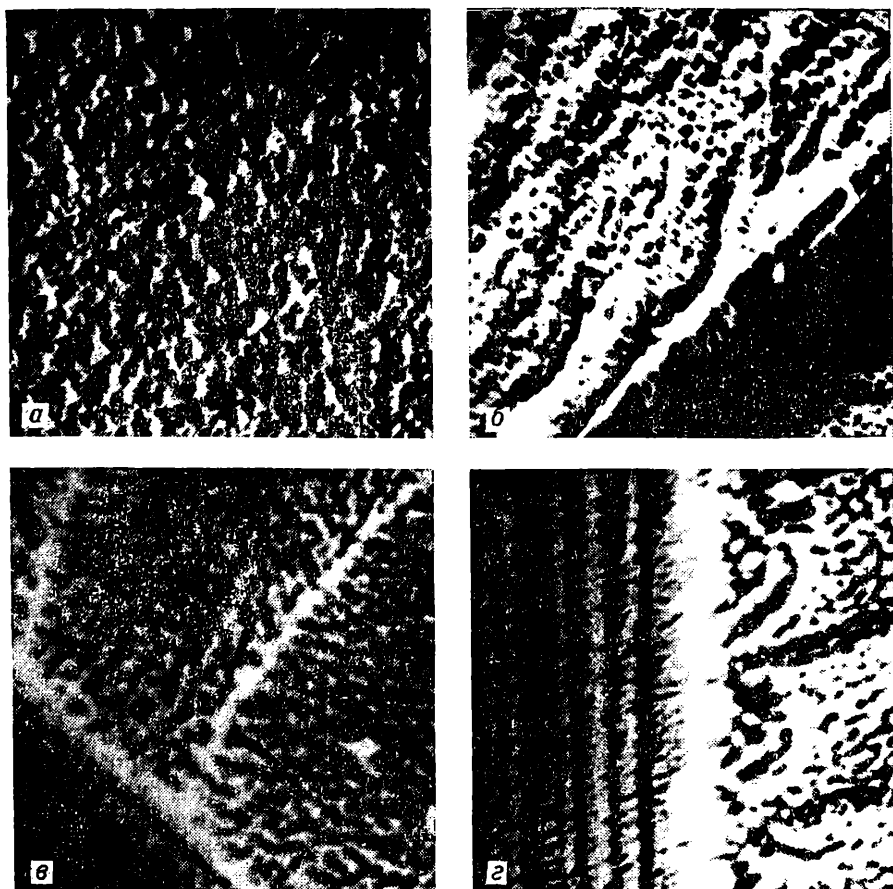


Рис. 3.4. Поверхность разрушения ЭП на основе ДГЭДФП: ДЭТА при 293 К (а, б) и карбопластика на основе эпоксисоволачной матрицы при 323 (в) и 353 К (г). Разрушение проводилось в режиме испытания методами механики линейных упругих разрушений [92] (а, б) — просвечивающий электронный микроскоп, одностадийные С-Рт реплики $\times 60\,000$ (а) и $\times 50\,000$ (б) — и в режиме испытания на долговечность [34] (в, г) — сканирующий электронный микроскоп, режим вторичных электронов, $\times 20\,000$

родность НМС (см. параграф 4.4.2). Нам представляется, что внутренние напряжения, наблюдаемые в полимерных материалах [69, 79, 80], также отражают определенный уровень неоднородности и в этом смысле могут приниматься за одну из характеристик НМС. Систематические исследования внутренних (остаточных) напряжений в ЭП [69, 81—84] позволили установить их величину, характер распределения и влияние на механические свойства.

Важную информацию о строении ЭП дает исследование механических свойств [85—90]. В частности, низкая механическая прочность (по сравнению с высоким модулем упругости) может объясняться структурной неоднородностью ЭП. Вряд ли разрушение связано с

различиями в упаковке (КМУ меняется мало) или концентрации узлов (ТС слабо влияет на свойства стеклообразного полимера) [49]. Скорее всего, оно обусловлено наличием границы раздела, на которой неизбежно появление дефектов, играющих роль концентраторов напряжений. Одной из возможных причин появления таких дефектов могут быть перенапряженные цепи. В пользу последнего предположения свидетельствует эффект «аномального» релаксационного и деформационного упрочнения [26, 85—88].

Другая возможная причина — микрополости свободного объема, которые также служат концентраторами напряжений. С этой точки зрения легко представить микромеханику хрупкого разрушения ЭП: под действием нагрузки на поверхностях неоднородностей в местах дефектов и полостей v возникают субмикротрещины. Эти первичные зародышевые очаги разрушения постепенно сливаются и укрупняются до магистральной трещины. Приведенные в работе [91] данные свидетельствуют, что появление субмикротрещин обусловлено структурной гетерогенностью материала. Связь между деформацией образца и концентрацией субмикротрещин оказалась линейной, т. е. можно предположить, что в стеклообразном состоянии деформируется не сам полимер, а каждая возникающая микротрещина вызывает возникновение определенной микродеформации в нем.

Размер пустот R_n (полостей свободного объема и субмикротрещин) уменьшается с повышением гибкости полимерной цепи, их количество N при этом возрастает [91, 75].

В работе [91] обнаружен эффект преимущественного зарождения субмикротрещин на поверхности полимера, что хорошо согласуется с предположением об определяющей роли дефектов в их зарождении: в поверхностный слой вытесняются микропримеси, там идут более интенсивно окислительные процессы и концентрируются остаточные напряжения [81], которые могут приводить к деструкции отдельных цепей [9]; наконец, свой вклад вносит поверхностное натяжение (как в создание перенапряжений, так и в деструкцию цепей).

Если исходить из представлений о преимущественном появлении микропустот на поверхностях раздела [94] и их определяющем вкладе в прочностные характеристики, можно считать, что в работе [34] получено прямое подтверждение изложенных представлений применительно к ЭП: показано, что ЭП имеет микрогетерофазную структуру, состоящую из частиц МДФ и непрерывной однородной среды — микроматрицы. Частицы МДФ образуют суперсетки. За счет перколяции частиц МДФ возможно возникновение взаимопроникающих суперсеток. Между МДФ и микроматрицей существует равновесие, которое с повышением температуры сдвигается в направлении образования МДФ. В частности, при 150—180 °С для эпоксиноволачного полимера непрерывность микроматрицы нарушается, понижается способность надструктурных элементов к ориентации и деформированию, в результате чего эластические свойства ухудшаются, нарастает хрупкость образца. Размер частиц МДФ (0,05—0,4 мкм) того же порядка, что и размер глобул (по данным [92], 0,015—0,045 мкм). Поэтому можно предполагать, что частицы МДФ есть не что иное, как отдельные гло-

булы или их агрегаты. На рис. 3.4 показана микроструктура ЭП по данным электронной микроскопии. Видны глобулы и их неизменность при росте трещины (рис. 3.4, *а, б*), частицы МДФ и их структурирование с ростом температуры (рис. 3.4, *в, г*).

Таким образом, представленные данные свидетельствуют об определяющем вкладе НМС и особенно микроуровня в прочностные характеристики стеклообразных ЭП. Детализация сложна и неоднозначна, так как должны быть учтены частота и характер внешнего воздействия. В отдельных случаях прочность ЭП определяется уровнем ММВ [49], но всегда — наличием структурных неоднородностей и образований, обладающих поверхностью раздела, и появлением дефектов на этой поверхности.

Формирование полимеров на основе эпоксидных олигомеров

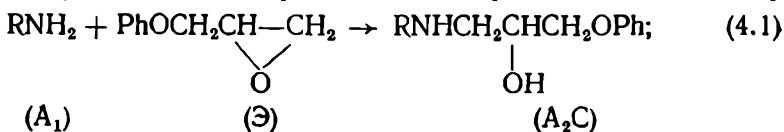
Выбор полимерной матрицы для конкретного применения представляет собой многоплановую задачу. Необходимо ориентироваться не только на достижение заданных для создаваемого материала характеристик, но и на обеспечение технологичности материала (возможности достижения требуемых характеристик в рамках допустимой технологии с минимальными затратами). Решение этих вопросов невозможно без определенного уровня знаний о связи условий синтеза (технологии) со структурой [46]. Последняя проблема для технологии сетчатых полимеров имеет особое значение, поскольку формирующаяся сетка фиксирует структурную организацию полимера [47].

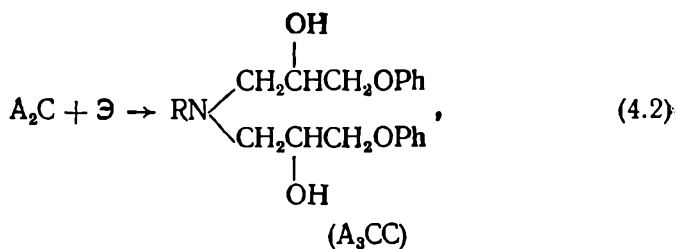
Отверждение ЭС подразумевает образование полимерной сетки. По этой причине при некоторой степени превращения возможно торможение реакции (переход от кинетического к диффузионному контролю реакции) не только за счет повышения вязкости системы, но также за счет топологических ограничений. Последние обусловлены ограничением подвижности реакционноспособных групп, связанных с формирующейся сеткой, и находят подтверждение в существовании топологического предела реакции [48]: в стехиометрических смесях реакция не доходит до конца даже в отсутствие диффузионных ограничений.

Отверждение ЭС может происходить либо в результате поликонденсации ее с полифункциональным реагентом-отвердителем (см. разд. 1.5), либо в процессе ионной полимеризации ЭГ. Для формирования поликонденсационных сеток функциональность каждого реагента должна быть не менее 2 (для одного из реагентов не менее 3). Для образования полимеризационных сеток достаточно $f^{\circ} \geq 2$. Наиболее широкое распространение в качестве отверждающих агентов получили амины.

4.1. Поликонденсация с аминами

Основные реакции в этом процессе можно представить схемой [46]



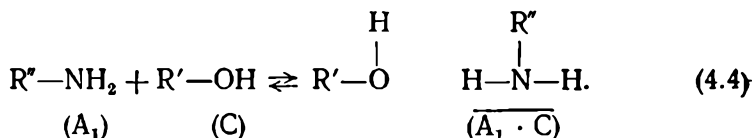
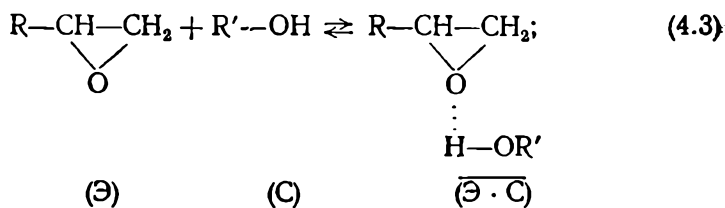


где R = Ar, Alk.

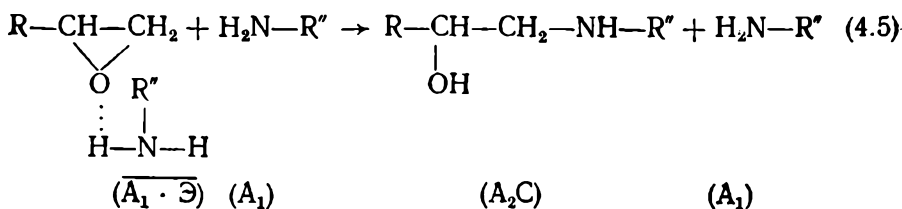
Для раскрытия ЭГ под действием нуклеофильного реагента (амин) необходимо электрофильное содействие [1, 2, 49]. Активация ЭГ осуществляется различными протодонорами [2, 46, 49].

Компоненты реагирующей системы связаны в гетеро- и аутокомплексы, характеризующиеся различной реакционной способностью [46]. На этой основе разработаны представления об автоускорении и автоингибировании рассматриваемых реакций, об ингибирующем и каталитическом действии различных растворителей [1, 2, 49].

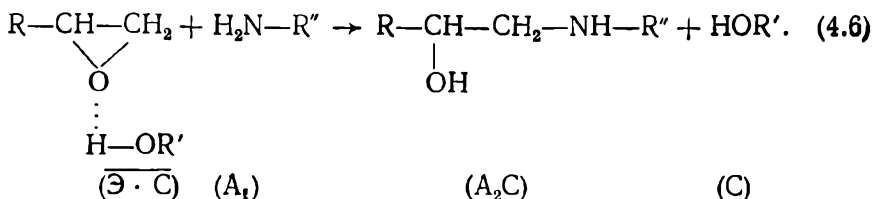
Учет всех электроноакцепторных взаимодействий исходных реагентов и продуктов реакции друг с другом достаточно сложен. В первом приближении при описании поликонденсации ЭО с аминами можно ограничиться упрощенной схемой. Запишем основные процессы комплексообразования:



Тогда поликонденсация протекает по двум параллельным направлениям: некаталитическая реакция (в ней роль протодонора играет амин)

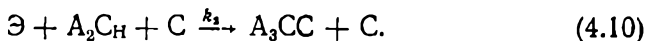
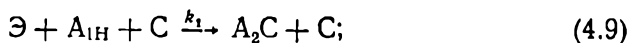
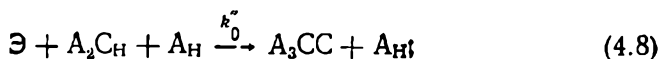
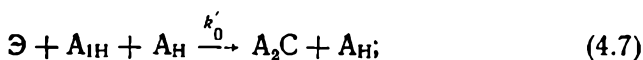


и каталитическая реакция (в которой участвует активированная про-
тонодонором С ЭГ)



Образующийся в реакциях (4.5) и (4.6) аминспирт (A_2C) может выступать в качестве протонодатора в равновесных реакциях (4.3) и (4.4), а в качестве нуклеофила — в реакциях типа (4.5) и (4.6). В последнем случае образуется третичный аминспирт, содержащий две гидроксильные группы (A_3CC), который в рассмотренных реакциях также играет роль протонодатора. В связи с этим реакция является автокаталитической.

Комплексы аминов со спиртами типа $\overline{(\text{A} \cdot \text{C})}$ не активны в реакциях нуклеофильного замещения, что при высокой их концентрации ведет к упомянутому автоингибированию процесса. В предположении отсутствия побочных реакций и диффузионных ограничений рассматриваемый процесс можно представить схемой



Здесь индекс «Н» означает, что реагируют протоны аминогрупп. При этом

$$[\text{A}_{1\text{H}}] = 2[\text{A}_1]; \quad [\text{A}_2\text{C}_{\text{H}}] = [\text{A}_2\text{C}]; \quad [\text{A}_{\text{H}}] = [\text{A}_{1\text{H}}] + [\text{A}_2\text{C}_{\text{H}}]; \quad (4.11)$$

$$[\text{C}] = [\text{C}]_0 + [\text{A}_2\text{C}] + 2[\text{A}_3\text{CC}] = [\text{C}]_0 + ([\text{Э}]_0 - [\text{Э}]) \quad (4.12)$$

(индекс «0» относится к начальным концентрациям).

Если $k'_0 = k''_0$ и $k_1 = k_2$ (равная реакционная способность первичных и вторичных протонов аминогрупп), кинетическая кривая описывается полиномом

$$-d\alpha/dt = a\alpha^3 + b\alpha^2 + d\alpha. \quad (4.13)$$

Коэффициенты полинома можно найти по методу наименьших квадратов и использовать для нахождения констант скорости, поскольку [3]

$$a = k_2[\text{Э}]_0^2 - 4k_0[\text{Э}]_0^2; \quad (4.14)$$

$$b = k_2[\text{Э}]_0^2(K_{\text{CT}} - K_a - 2) - 8k_0[\text{Э}]_0^2(K_{\text{CT}} - 1). \quad (4.15)$$

Здесь степень превращения по ЭГ $\alpha = ([\text{Э}]_0 - [\text{Э}])/[\text{Э}]_0$, соотношение реагентов $K_{\text{CT}} = [\text{A}_{\text{H}}]_0/[\text{Э}]_0$ и $K_a = [\text{C}]_0/[\text{Э}]_0$.

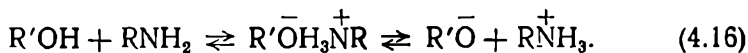
Предположение о равной реакционной способности протонов амногрупп в определенных случаях приемлемо [4]. В противном случае можно использовать описание поликонденсации системой дифференциальных уравнений с решением обратной и прямой кинетических задач на ЭВМ [3]. Показано, что для реакции ГП с ароматическими аминами достигается удовлетворительное описание процесса до $\alpha \leq 0,7$.

При использовании в качестве отверждающих агентов алифатических аминов или аминов с азотсодержащими гетероциклами рассмотренные реакции поликонденсации осложняются анионной полимеризацией ЭО под действием третичных аминов (см. разд. 4.3). При повышенной температуре ($T > 423$ К) протекает реакция конденсации образовавшихся ГГ с непрореагировавшими ЭГ и между собой [5]. Возможны и другие побочные реакции при наличии в составе ЭО или От реакционноспособных групп, отличных от рассмотренных (сложноэфирные, хлорметильные и т. д.). В работе [6], в частности, изучена реакция аминолита при 423 К, осложняющая основной процесс.

Побочные реакции могут заметно отразиться на кинетике процесса и привести к существенным отклонениям в ТС (см. разд. 4.4).

Термодинамические параметры реакций комплексобразования приведены в работах [2, 7], кинетические параметры реакций поликонденсации ЭО с аминами — в работах [2, 3, 8, 9, 49, 50]. Реакционная способность ЭО существенно зависит от их строения и коррелирует с их основностью [50]: с ростом ее реакционная способность ЭГ по отношению к амину падает. Реакционная способность аминов в реакции с ЭГ возрастает с увеличением основности реагирующего амина [2, 8]. Сольватационные и стерические факторы могут вызывать отклонения от этой зависимости.

Каталитическая активность протонодоноров, которые можно рассматривать как слабые кислоты, пропорциональна их кислотности [8]. Катализ сильными кислотами определяется образующейся ионной парой [51]:

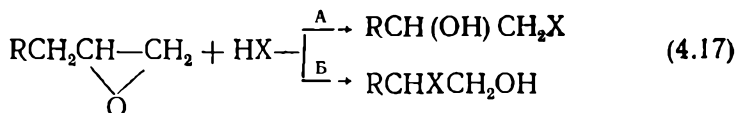


Ион $\overset{+}{R}NH_3$ может играть роль протонодонора в комплексе (4.3).

Образование аминами солей с карбоновыми кислотами ведет к снижению их каталитической активности [10].

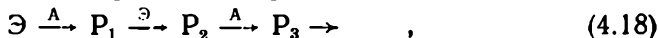
Некоторые кинетические параметры основных реакций приведены в табл. 4.1. Здесь k_0 — предэкспонент в уравнении Аррениуса.

При нуклеофильной атаке ЭГ несимметричного строения возможно образование продуктов нормального (А) и аномального (Б) присоединения [52]:



Представленное выше кинетическое описание приемлемо для поликонденсационного процесса отверждения до сравнительно глубоких степеней превращения [3], но только в кинетической области проте-

кания реакции (в отсутствие диффузионных и топологических ограничений). Важными условиями применимости этого описания к процессу поликонденсации являются также следующие: справедливость первого принципа Флори (независимость реакционной способности функциональных групп от конверсии α); отсутствие побочных реакций; пренебрежимо малое влияние комплексообразования на концентрацию реагентов. Тогда поликонденсацию ЭС с полиамином можно представить как циклически повторяющийся процесс:

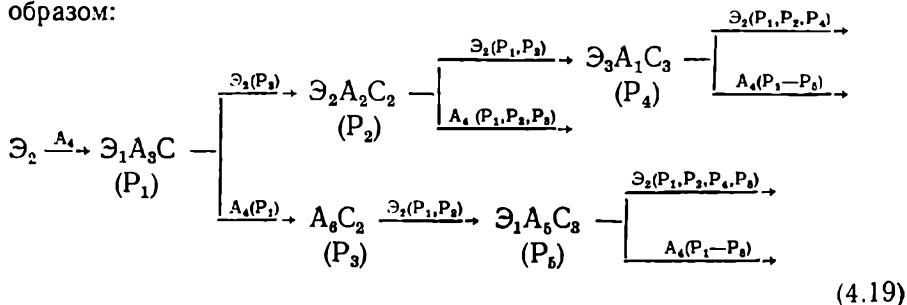


где Э, А — реакционноспособные группы ЭО и амина в составе исходных ЭС и От, а также продуктов их взаимодействия P_i .

Таблица 4.1. Кинетические параметры взаимодействия глицидилового эфира [2] и алициклического эпоксидного соединения [8] с анилином при 373 К

Катализатор	Параметр	ПГЭ	ПАЭС	ПГЭ/ПАЭС
Без катализатора	k , л ² /(моль ² ·с)	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	40,3
	k_0 , л ² /(моль ² ·с)	21,9	9251	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	ΔH , кДж/моль	46,1	76,3	0,6
	ΔS , Дж/(моль·К)	-216,2	-165,9	1,3
Циклогексанол	k , л ² /(моль ² ·с)	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	218,3
	k_0 , л ² /(моль ² ·с)	79,2	0,5	158,4
	ΔH , кДж/моль	38,5	39,8	1,0
	ΔS , Дж/(моль·К)	-205,3	-246,8	0,8

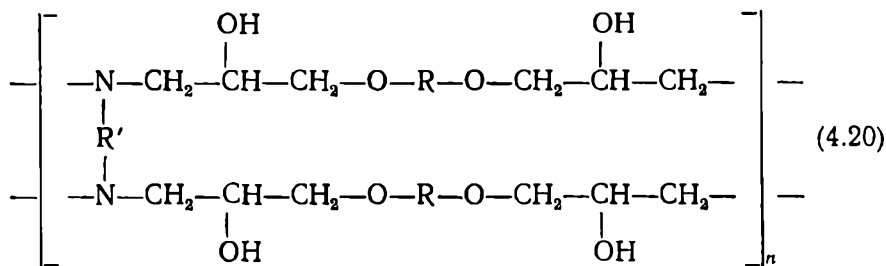
Применительно к широко распространенному случаю — отверждению бифункциональной ЭС тетрафункциональным по отношению к ЭГ амином (содержит 4 протона в аминогруппах, например первичный диамин — этилендиамин) — схему (4.18) можно записать следующим образом:



Продукты взаимодействия $\text{P}_i + \text{P}_j \rightarrow \text{P}_k$ ($j \geq i$, $k > j$) на схеме не показаны. Индексы при Э и А указывают на функциональность образующихся продуктов реакции по соответствующим функциональным группам.

Химическое строение образующегося ЭП из композиции бифункциональной ЭС $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ и диаминна

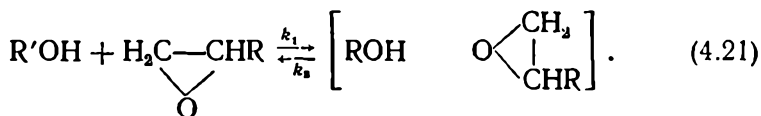
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NH}_2$ стехиометрического состава можно представить следующим образом:



4.2. Поликонденсация с ангидридами карбоновых кислот

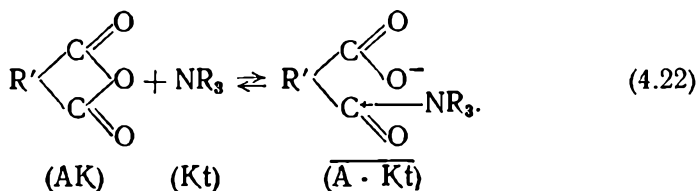
Ангидридное отверждение (наряду с отверждением аминами) — один из наиболее распространенных способов получения ЭП. С точки зрения химической кинетики это также поликонденсационный процесс. Однако он имеет особенности. Главная заключается в том, что ЭГ бифункциональна по отношению к ангидридной группе. Следовательно, даже взаимодействие моноэпоксида с моноангидридом должно приводить к образованию линейных макромолекул. Другая особенность состоит в том, что ЭО непосредственно не взаимодействуют с ангидридами карбоновых кислот [53, 54]: для начала реакции необходимо наличие ГГ [10]. Впрочем, в реальных условиях это не является препятствием, так как ЭС содержат всегда некоторое количество ГГ и сорбированную влагу.

Взаимодействие АК с ЭГ ускоряется под действием многих катализаторов кислотного и основного типов. Спирты, фенолы и карбоновые кислоты активируют ЭГ [10, 11]:

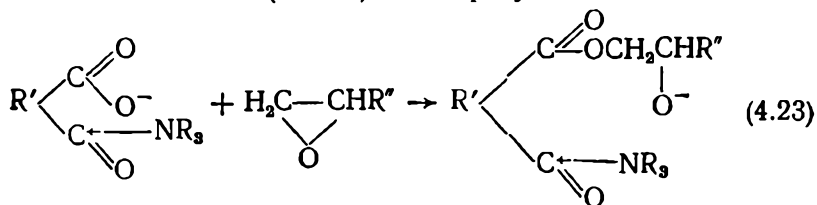


Поэтому введение акцепторов протонов (простых и сложных эфиров и др.), являющихся конкурентами ЭГ при образовании комплексов, снижает скорость реакции [10].

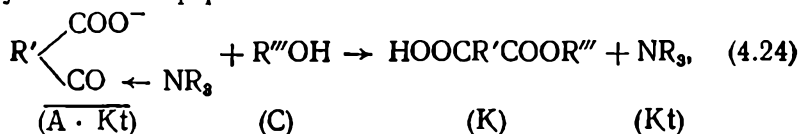
Возможен катализ солями металлов органических кислот [12]. Но наиболее распространен катализ ТА. Сведения о механизме и кинетические описания процесса противоречивы. Нам представляется вероятным следующий [13—15]:



Образовавшийся комплекс $(\overline{A \cdot Kt})$ полимеризует ЭГ



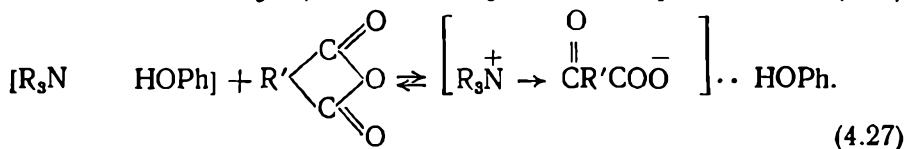
и образует кислые эфиры



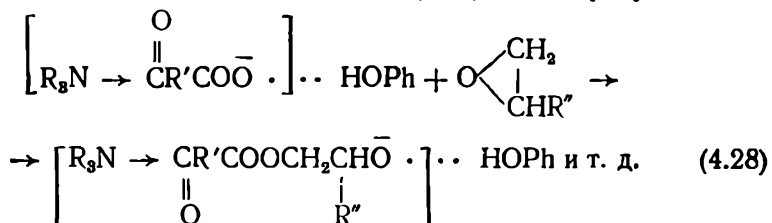
которые, в свою очередь, образуют с ТА активные центры полимеризации



Протонодоноры при катализе ангидридного отверждения ТА играют роль сокатализатора [10]. Предполагаемый механизм таков:



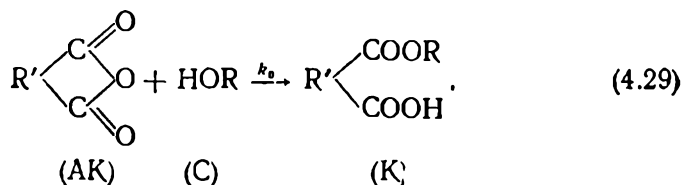
Образовавшийся активный комплекс (4.27) полимеризует ЭГ



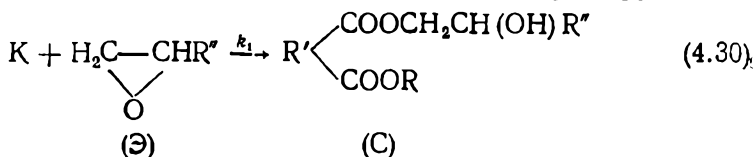
Наиболее сильное катализирующее действие оказывают комплексы ТА с фенолом PhOH, комплексы со спиртами неустойчивы, с кислотами образуются малоактивные четвертичные соли.

Тогда процесс поликонденсации можно описать следующей схемой.

A. Некаталитическая реакция включает этерификацию (сольволиз) АК:



Образующийся моноэфир карбоновой кислоты К реагирует с ЭГ



и т. д.

Скорость реакции ФГЭ с АК в хлорбензоле [13—17] весьма низка ($k = 0,4 \cdot 10^{-6}$ л/(моль · с)). Лимитирующей является стадия (4.30). Сольволиз АК (4.29) протекает быстро ($k = 1,13 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с)). В условных обозначениях



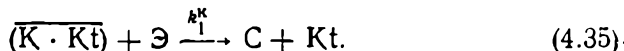
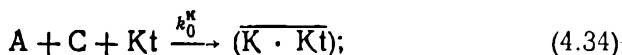
Поскольку $k_0 \gg k_1$, то $[\text{C}] \rightarrow 0$ и $[\text{K}] \approx [\text{C}]_0 = \text{const}$. Тогда кинетическое уравнение для некаталитических реакций примет вид

$$-d[\text{Э}]/dt = k_1 [\text{C}]_0 [\text{Э}] = k_{\text{эф}} [\text{Э}], \quad (4.33)$$

т. е. некаталитическое отверждение может описываться кинетическим уравнением первого порядка. Условие применимости уравнения (4.33) — $[\text{C}]_0 < [\text{AK}]$.

Б. Каталитическая реакция включает сольволиз, катализируемый ТА ($k = 1,63 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с)), и образование активных комплексов (4.22), (4.25) и (4.27). Все это — быстрые процессы. Лимитирующей стадией является и в этом случае реакция моноэфира с оксираном ($k = 1,75 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с)). По этой причине АК исчезает уже на начальных стадиях процесса, переходя в моноэфир, и далее идет катализируемая реакция (4.30) образования диэфира, в которой убыль Э эквивалентна убыли К.

В условных обозначениях



Поскольку $k_0^{\text{K}} \gg k_1^{\text{K}}$, $[\overline{(\text{K} \cdot \text{Kt})}] = [\text{Kt}]$. Тогда кинетическое уравнение для каталитической реакции примет вид

$$-d[\text{Э}]/dt = k_1^{\text{K}} [\text{Kt}]_0 [\text{Э}] = k_{\text{эф}}^{\text{K}} [\text{Э}]. \quad (4.36)$$

Следовательно, и каталитическая реакция описывается уравнением первого порядка, а $k_{\text{эф}}^{\text{K}}$ пропорциональна концентрации катализатора. Условие применимости уравнения (4.36) — $[\text{C}]_0 > [\text{Kt}]$. В противном случае пропорциональность нарушается; при $[\text{C}]_0 \ll [\text{Kt}]_0$ величина $k_{\text{эф}}^{\text{K}}$ пропорциональна $[\text{C}]_0$, а кинетическое описание осложняется необходимостью учета потока (4.23).

Несмотря на то что в большинстве практически приемлемых случаев ангидридное отверждение можно удовлетворительно описать в

рамках приведенной схемы, ее следует рассматривать как первое приближение, поскольку при этом не учитываются побочные реакции, в первую очередь полимеризация по уравнениям (4.23), (4.28) и в условиях некаталитического процесса [51], а также полимеризация ЭС непосредственно под действием ТА (см. разд. 4.3).

Энтальпия реакции отверждения ЭС с применением АК в присутствии 1 % ТА (ДМБА) колеблется в пределах 109,3—135,0 кДж/моль [18]. Энергия активации 58,2 (ДМБА) и 56,1 кДж/моль (УП-606/2) [19]. Кинетические параметры ангидридного отверждения представлены в табл. 4.2 (для ЭД-20 и ее модели *n*-КГЭ).

Реакционная способность ЭГ при взаимодействии с кислотами зависит от строения ЭГ. Так, реакционная способность возрастает с уве-

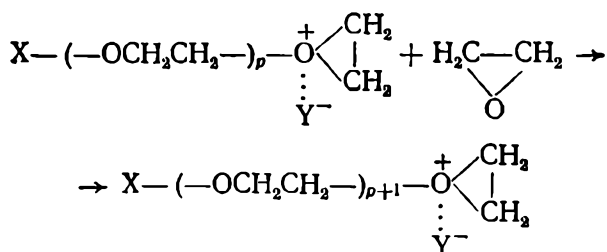
Т а б л и ц а 4.2. Кинетические параметры взаимодействия ЭД-20 и КГЭ с ангидридами карбоновых кислот в присутствии 0,3 % УП-606/2 [20]

Ангидрид	Температура, К	КГЭ		ЭД-20	
		$k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
ГГФА	373	7,8	72,8	10,7	73,0
	403	41,8		59,2	
ТГФА	373	2,1	73,2	2,9	74,1
	403	12,1		18,3	
ФА	373	2,5	74,1	3,6	75,7
	403	15,2		21,0	

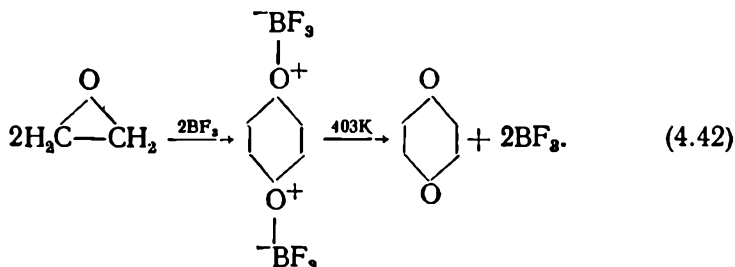
личением основности ЭГ [50]: $k_{\text{АЭС}}/k_{\text{ФГЭ}} = 5,1$. Как видно из табл. 4.2, в отсутствие диффузионных и топологических ограничений нет заметного влияния макромолекулярных эффектов на кинетические параметры процесса поликонденсации (сравним модельное соединение и ЭД). Это свидетельствует о справедливости принципа Флори о неизменной реакционной способности реагентов в процессе реакции и малом вкладе побочных реакций. Следовательно, при соблюдении этих допущений приведенное кинетическое описание применимо к процессу ангидридного отверждения.

Однако при рассмотрении свойств образующихся ЭП учет возможных побочных реакций необходим, поскольку они изменяют структуру полимера. Помимо отмеченных выше реакций полимеризации при температуре более 433 К возможно взаимодействие ЭГ и ГГ (см. разд. 4.1). Не исключаются реакции межцепного обмена [21] типа алкоголиза и ацидолиза. Проведенное нами исследование показало, что до 423 К алкоголиз практически не протекает, тогда как ацидолиз не исключается (и катализируется ТА).

Без учета побочных реакций и в кинетической области поликонденсацию ЭС с АК можно представить как циклически повторяющийся



Степень полимеризации при катионном процессе не высока. Наряду с полимером образуется циклический димер окиси этилена — диоксан [24]



Координационно-анионная полимеризация позволяет получать полимеры чрезвычайно высокой молекулярной массы. Поэтому продукты этого вида полимеризации резко отличаются от рассмотренных выше.

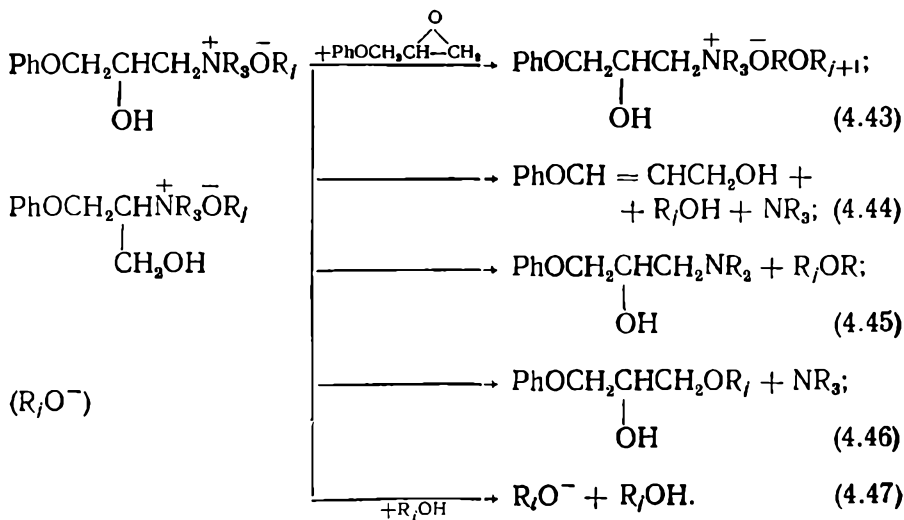
В монографии [23] систематизированы многочисленные сведения по всем трем видам полимеризации, применяемым катализаторам и их активности.

Наибольшее распространение в технологии ЭП получили анионная полимеризация под действием ТА и катионная — под действием КТБ.

4.3.1. Полимеризация эпоксисоединений под действием третичных аминов

Этот процесс весьма сложен. Типичный вид кинетических кривых процесса представлен на рис. 4.1. Основные кинетические закономерности и черты механизма этой реакции изучены на примере ФГЭ. Особенностью полимеризации ФГЭ под действием ТА является небольшая молекулярная масса образующихся продуктов, которые состоят из двух фракций — кристаллического белого порошка (степень полимеризации $n \leq 7$) и аморфной вязкой жидкости ($n \leq 5$) [25]. Характерные черты этой реакции — образование активных растущих центров полимеризации непосредственно в реакционной среде, их нестабильность, протекание побочных реакций их превращения и существенная роль процессов ассоциации на всех стадиях полимеризации [26]. Иницирование полимеризации рассмотрено в работе [27]. ТА не полимеризует ГЭ в отсутствие протонодонорных соединений.

Активный центр может участвовать в следующих реакциях [2, 27]:



Здесь уравнение реакции (4.43) отражает реакцию роста цепи, (4.47) — передачи цепи, (4.44) — (4.46) — обрыва цепи с распадом активного центра. Реакции (4.45) и (4.46) имеют место при температуре менее 313 К ((4.46) — при комнатной температуре) [28] — это обрыв цепи на противоионе с отрывом одного из алкильных остатков у катиона четвертичного аммония. Но основной вклад вносит реакция (4.44) — обрыв растущей цепи на противоионе в результате β-элиминирования активного растущего центра. Этим определяются как кинетические особенности процесса, так и свойства образующихся продуктов — макромолекул с одной OH-группой на конце цепи [26]. Этот процесс происходит при использовании ДМБА, УП-606/2 и других ТА, не содержащих связанных с водородом β-углеродных атомов C_β. ТА при этом не расходуется в процессе полимеризации. При наличии в ТА C_βH (пиридин, β-пиколин) протекает β-элиминирование активных центров полимеризации с отрывом протона от пиридинового кольца. Образуются нерастворимые сшитые продукты, ТА расходуется, входя в состав полимера. То же относится к алифатическим ТА типа триэтиленамина [23].

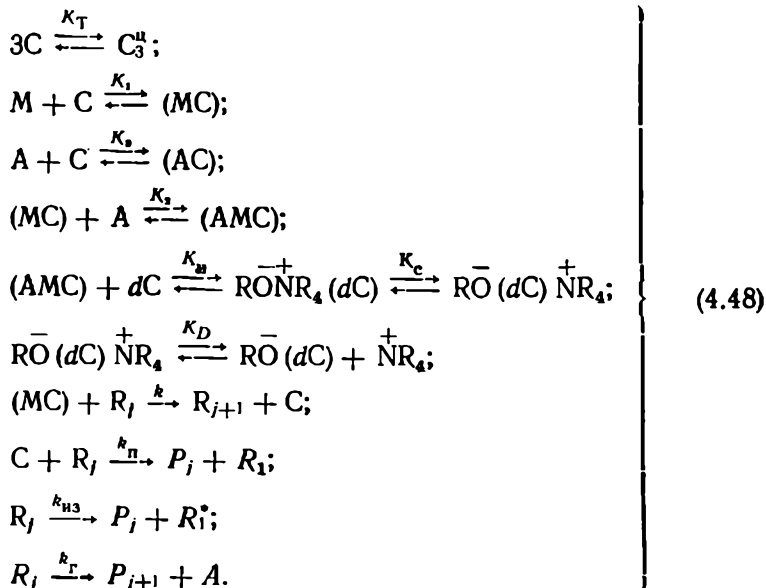
Рис. 4.1. Кинетические кривые полимеризации ФГЭ под действием ДМБА (A₂) в присутствии добавок ИПС (C₀) при 343 К [2]:

1 — [Э]₀ = [A₂]₀ = [C₀] = 1.75 моль/л; 2 — [C₀] = 0.
Стрелкой показан момент ввода новой порции мономера

Таким образом, при полимеризации ЭС под действием ТА наряду с основным продуктом (полиэпоксидом) образуются гидроксил- и азотсодержащие продукты (реакции (4.44) — (4.46)), ненасыщенные (ре-

акция (4.44)) и даже газообразные соединения. Вместе с тем ММР продуктов полимеризации ФГЭ под действием ДМБА весьма узкое (менее 1,1) [29].

Общую схему полимеризации арилглицидиловых эфиров под действием ТА можно представить следующим образом [26]:



Здесь С — все свободные формы гидроксилсодержащих соединений (вода, вводимый спирт, образующиеся олигомеры, содержащие в основном одну концевую ОН-группу); $d = 2$; $R_1 = \text{RO}^- (2C) \overset{+}{\text{NR}}_4 + \text{RO}^- (2C)$; $R = \text{H}$, радикал вводимого спирта или олигомера; $j = 4-6$ [29]; $\overset{+}{\text{NR}}_4 = \overset{+}{\text{N}} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{Ph} \{ \text{CH}_2 \text{CH} (\text{OH}) \text{CH}_2 \text{OPh} \}$; $R_1^* = \text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_2 \text{OPh}) \overset{-}{\text{O}} (2C) - \overset{+}{\text{N}} \text{H} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{Ph}$; K_T — константа равновесия циклической тримеризации вводимого спирта; C_3^u — концентрация циклических тримеров; K_c , K_D — константы равновесия сольватации и диссоциации активного центра; $k_{из}$, k_r , k_n — константы скорости реакций изомеризации, гибели и передачи активных центров соответственно.

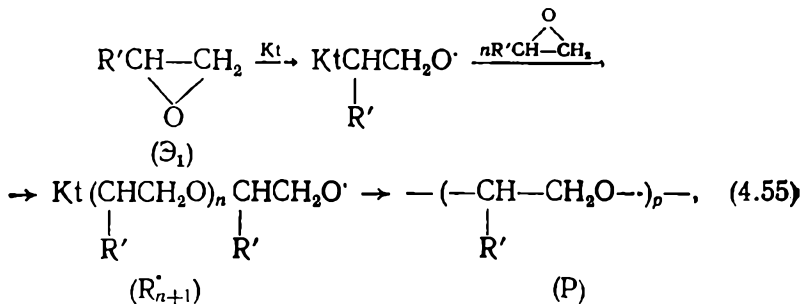
Схема применима для оценочных расчетов в начальный период и по ходу полимеризации при $[M]_0 \geq 1$ моль/л, $[C]_0 \geq 1$ моль/л и $[M]_0/[A]_0 \geq 5$, когда можно пренебречь изменением свойств среды и влиянием образующихся продуктов реакции.

Упрощенная форма кинетического уравнения [26] такова:

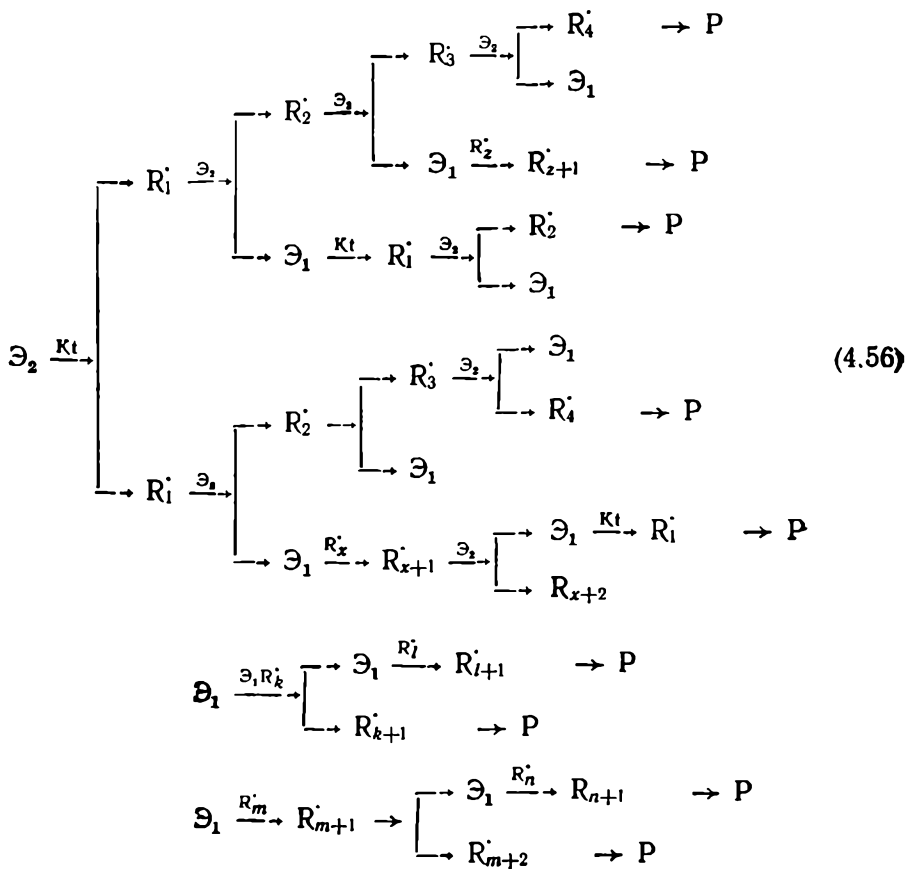
$$d\alpha/dt = k_p^{\text{эф}} [C] (1 - \alpha) [R]. \tag{4.49}$$

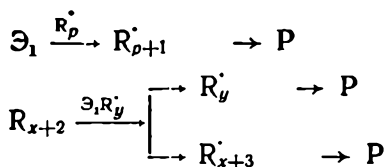
В присутствии слабых кислот спиртов при $[M]_0 \geq 1$ и температуре 323 К выполняется условие стационарности по активным

Сложный характер полимеризационных процессов должен приводить к формированию многочисленных трудноучитываемых структурных дефектов в ЭП. Но даже без учета побочных процессов формирование полимеризационной сетки представляется достаточно сложным. Исходя из идеализированной схемы полимеризации

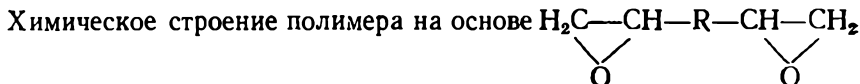


формирование полимеризационной сетки для бифункционального эпоксисоединения можно представить следующим образом:

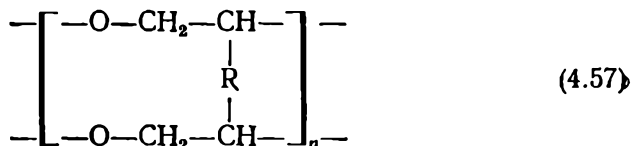




Здесь индекс — число звеньев эпокси соединения в R^\cdot и функциональность Э .



имеет вид



4.4. Формирование полимерной сетки и микроструктуры

Методы описания и исследования процессов формирования сетчатых полимеров приведены в работах [55, 61]. Если известны механизм отверждения и реакционная способность функциональных групп, возможно использование статистических методов описания кинетики отверждения ЭС для установления связи между условиями отверждения и структурой сеток [33].

4.4.1. Статистический подход к формированию полимерной сетки *

Из статистических методов выделяется метод теории ветвящихся процессов [34]. С его помощью можно сравнительно просто решать довольно сложные задачи. Подкупают наличие алгоритма, простота интерпретации полученных результатов, а значит, и возможность уточнения модели. Здесь используется аппарат производящих функций [35]. Задача сводится к выбору модели и построению на ее основе производящей функции вероятностей числа звеньев в нулевом поколении. Основные идеи метода ветвящихся процессов изложены в работе [55].

Задачу построения производящих функций в случае, если реакционная способность функциональной группы зависит от того, прореагировали ли другие группы данного мономерного звена, решал Гордон [36].

Нами рассмотрен процесс поликонденсации бифункциональной ЭС — Э ($f_{\text{Э}} = 2$) и тетрафункционального амина — А ($f_{\text{А}} = 4$, $f_{\text{А}} = 2$ — функциональность по первичным аминогруппам) для двух случаев: I — ЭС представляет собой мономер, II — ЭС — смесь

* Раздел написан при участии Г. В. Борисенко (УкрНИИпластмасс).

четырёх олигомергомологов, гомологическая разность равна первому члену ряда.

Случай I. Предположим, что реакция между исходными мономерами А и Э заключается в случайном присоединении к случайно образованной в данном поколении цепочке одного из исходных мономеров. В соответствии с подходом Гордона, производящие функции числа потомков в нулевом и первом поколениях имеют следующий вид:

$$F_{\mathcal{E}}^{(0)} = 0,7173 (1 - \alpha + \alpha Y)^2;$$

$$F_A^{(0)} = 0,2827 [1 - \beta_1 + X (\beta_1 - \beta_2 + \beta_2 X)]^2;$$

$$F_{\mathcal{E}}^{(1)} = 1 - \alpha + \alpha Y;$$

$$F_A^{(1)} = \frac{\beta_1 - \beta_2 + 2\beta_2 X}{\beta_1 + \beta_2} [1 - \beta_1 + X (\beta_1 - \beta_2 + \beta_2 X)],$$

где α — глубина превращения по функциональной группе мономера Э; β_1 и β_2 — доли связей первичной и вторичной групп мономера А. Независимые переменные изменяются в таких пределах: $|X| \leq 1$; $|Y| \leq 1$.

Из кинетических соотношений (см. разд. 4.1) получаем связь между α , β_1 , β_2 :

$$\alpha = \beta_1 + \frac{(1 - \beta_1) [1 - (1 - \beta_1)^{\epsilon/2 - 1}]}{2 (1 - \epsilon/2)}.$$

Здесь ϵ — соотношение констант скоростей реакций вторичной и первичной аминогрупп с функциональной группой мономера Э (положили $\epsilon = 0,5$ [3, 4]).

Производящая функция ММР

$$\begin{aligned} \omega(X, Y) &= 0,7173 Y (1 - \alpha + \alpha U_A)^2 + \\ &+ 0,2827 X [1 - \beta_1 - U_{\mathcal{E}} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_2 U_{\mathcal{E}})]^2; \end{aligned}$$

$$U_{\mathcal{E}} = Y (1 - \alpha + \alpha U_A);$$

$$U_A = X \frac{\beta_1 - \beta_2 + 2\beta_2 U_{\mathcal{E}}}{\beta_1 + \beta_2} [1 - \beta_1 + U_{\mathcal{E}} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_2 U_{\mathcal{E}})].$$

Разлагая $\omega(X, Y)$ в ряд Тейлора вокруг точки 0 по степеням X и Y , найдем состав цепи при различных значениях α , т. е. ММР (мас. доли): $A - 0,2827 (1 - \beta_1)^2$; $\mathcal{E}_0 - 0,7173 (1 - \alpha)^2$; $\mathcal{E}_0 A - 1,2827 (1 - \alpha) (1 - \beta_1) (\beta_1 - \beta_2)$; $\mathcal{E}_0 A A - 0,5324 (\beta_1 - \beta_2)^2 (1 - \beta_1)^2$; $\mathcal{E}_0 \mathcal{E}_0 A - (1 - \alpha)^2 [2\beta_2 (1 - \beta_1) + (\beta_1 - \beta_2)^2]$.

Здесь $\mathcal{E}_0 A$, $\mathcal{E}_0 A A$, $\mathcal{E}_0 \mathcal{E}_0 A$ — продукты реакций одной молекулы \mathcal{E}_0 и одной молекулы А, одной молекулы \mathcal{E}_0 и двух молекул А, двух молекул \mathcal{E}_0 и одной молекулы А соответственно.

Получено приближенное выражение для среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n $\bar{P}_n = 1/\lambda_0$, где

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{1}{3} (1 - \beta_1)^2 + \frac{2}{3} (1 - \alpha)^2 + \frac{2}{3} (1 - \alpha) (\beta_1 - \beta_2) (1 - \beta_1) + \\ &+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{3} (\beta_1 - \beta_2)^2 (1 - \beta_1)^2 + (1 - \alpha)^2 [(\beta_1 - \beta_2)^2 + 2\beta_2 (1 - \beta_1)] \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + (1 - \alpha)(\beta_1 - \beta_2) \left\{ \frac{2}{3} \beta_2 (1 - \alpha)^2 + \frac{1}{3} (1 - \beta_1) [(\beta_1 - \beta_2)^2 + \right. \\
 & \left. + 2\beta_2 (1 - \beta_1)] \right\} + \frac{1}{3} \beta_2^2 (1 - \alpha)^4 + \frac{1}{6} (1 - \alpha)^2 [(\beta_1 - \beta_2)^2 + \\
 & + 2\beta_2 (1 - \beta_1)]^2 + 0,8 (1 - \alpha)^2 \beta_2 (1 - \beta_1) (\beta_1 - \beta_2)^2 + \\
 & + 0,05 (\beta_1 - \beta_2)^2 (1 - \beta_1)^2 [(\beta_1 - \beta_2)^2 - 2\beta_2 (1 - \beta_1)].
 \end{aligned}$$

Этим выражением можно пользоваться для глубин превращения, далеких от критических (в догелевой области).

Условие гелеобразования имеет вид

$$\begin{vmatrix} -1 & \alpha \\ \frac{2\beta_2}{\beta_1 + \beta_2} + \beta_1 + \beta_2 & -1 \end{vmatrix} = 0.$$

Вероятности вырождения по соответствующим мономерам таковы:

$$v_A = \frac{\sqrt{\alpha^2 (3 - 2\beta_2)^2 + 4 (1 - \beta_2) (1 - 2\alpha^2 + \beta_2 \alpha^2) - \alpha (3 - 2\beta_2)}}{2\alpha\beta_2};$$

$$v_B = 1 - \alpha + \frac{\sqrt{\alpha^2 (3 - 2\beta_2)^2 + 4 (1 - \beta_2) (1 - 2\alpha^2 + \beta_2 \alpha^2) - \alpha (3 - 2\beta_2)}}{2\beta_2}.$$

Подставляя эти значения в выражение для ММР, найдем выход золя.

Случай II. Производящие функции имеют вид

$$F_A^{(0)} = \left[1 - \beta_1 + \sum_{k=1}^{IV} (\beta_{1k} - \beta_{2k}) X_k + \sum_{k=1}^{IV} \beta_{2k} X_k^2 \right]^2$$

$$F_B^{(0)} = \sum_{k=1}^{IV} \frac{\mu_k}{\sum_{k=1}^{IV} \mu_k} (1 - \alpha_k + \alpha_k Y)^2;$$

$$F_B^{(1)} = 2 \sum_{k=1}^{IV} \frac{\mu_k \alpha_k}{\sum_{k=1}^{IV} \mu_k} (1 - \alpha_k + \alpha_k Y);$$

$$F_A^{(1)} = \frac{\left(\beta_1 - \beta_2 + 2 \sum_{k=1}^{IV} \beta_{2k} X_k \right) \left[1 - \beta_1 + \sum_{k=1}^{IV} (\beta_{1k} - \beta_{2k}) X_k + \sum_{k=1}^{IV} \beta_{2k} X_k^2 \right]}{\beta_1 + \beta_2}.$$

Здесь α_k — степень превращения k -го олигомера, пропорциональная его молярной доле μ_k в смеси и конверсии по эпосигруппам,

$$\alpha_k = \frac{f_k \mu_k}{\sum_{k=1}^{IV} f_k \mu_k} \alpha;$$

β_{1k} и β_{2k} — глубины превращения по первичной и вторичной аминогруппам при реакции с k -м олигомером:

$$\beta_1 = \sum_{k=1}^{IV} \beta_{1k}; \quad \beta_2 = \sum_{k=1}^{IV} \beta_{2k}.$$

Производящая функция ММР имеет вид

$$\omega = Y \frac{\mu_A M_A}{\mu_A M_A + \sum_k \mu_k M_k} \left[1 - \beta_1 + \sum_k (\beta_{1k} - \beta_{2k}) U_{\Xi_k} + \sum_k \beta_{2k} U_{\Xi_k}^2 \right]^2 + \\ + \sum_k X_k \frac{M_k \mu_k}{M_A \mu_A + \sum_k M_k \mu_k} (1 - \alpha_k + \alpha_k U_A)^2;$$

$$U_A = Y \frac{(\beta_1 - \beta_2 + 2 \sum_k \beta_{2k} U_{\Xi_k}) \left[1 - \beta_1 + \sum_k (\beta_{1k} - \beta_{2k}) U_{\Xi_k} + \sum_k \beta_{2k} U_{\Xi_k}^2 \right]}{\beta_1 + \beta_2};$$

$$U_{\Xi_k} = X_k (1 - \alpha_k + \alpha_k U_A).$$

После разложения в ряд по степеням Y и X_k производящей функции ω (Y, X_k) получены следующие коэффициенты, характеризующие состав реакционной смеси при различных значениях α (ММР):

$$A: \frac{M_A \mu_A}{M_A \mu_A + \sum_k M_k \mu_k} (1 - \beta_1)^2;$$

$$\Xi_k: \frac{M_k \mu_k}{M_A \mu_A + \sum_k M_k \mu_k} (1 - \alpha_k)^2;$$

$$\Xi_k A: \frac{2(1 - \beta_1)(1 - \alpha_k)}{M_A \mu_A + \sum_k M_k \mu_k} \left[M_A \mu_A (\beta_{1k} - \beta_{2k}) + M_k \mu_k \alpha_k \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \right];$$

$$\Xi_k (A)_2: \frac{(\beta_1 - \beta_2)(1 - \beta_1)^2 \alpha_k}{M_A \mu_A + \sum_k M_k \mu_k} \left[2M_A \mu_A (\beta_{1k} - \beta_{2k}) + M_k \mu_k \alpha_k \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \right];$$

$$(\Xi_k)_2 A: \frac{(1 - \alpha_k)^2}{M_A \mu_A + \sum_k M_k \mu_k} \left\{ M_A \mu_A [(\beta_{1k} - \beta_{2k})^2 + 2\beta_{2k}(1 - \beta_1)] + \right. \\ \left. + \frac{M_k \mu_k \alpha_k}{\beta_1 + \beta_2} [(\beta_1 - \beta_2)(\beta_{1k} - \beta_{2k}) + 2\beta_{2k}(1 - \beta_1)] \right\}.$$

Для нахождения точки гелеобразования нужно решить следующую систему уравнений:

$$\sum_k \alpha_k \left(\frac{2\alpha_k - \beta_k}{\alpha} + 2\alpha_k \right) = 1;$$

$$\alpha_k = \beta_{1k} + \frac{(1 - \beta_{1k}) [1 - (1 - \beta_{1k})^{2/2-1}]}{2(1 - \epsilon/2)};$$

$$\alpha_k = \frac{\alpha}{\sum_k \mu_k} \mu_k.$$

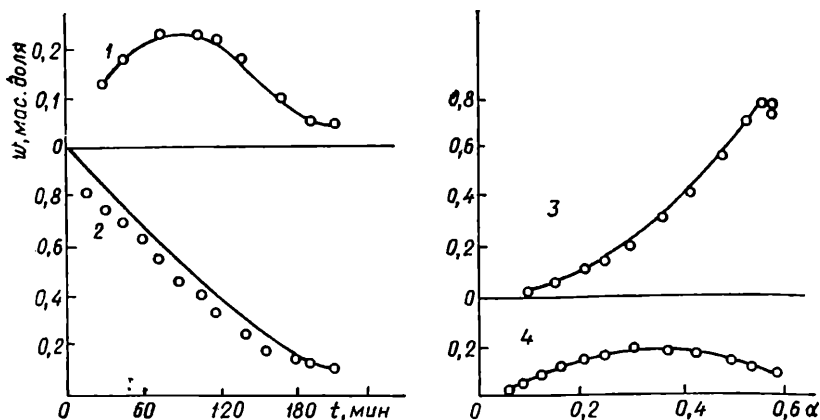


Рис. 4.2. Изменение ММР в процессе поликонденсации ($K_{ст} = 1$; $T = 393$ К) ДХ (А) с ЭД-24 (Э): количество w продукта взаимодействия АЭ в реакционной смеси (1), суммарное количество непрореагировавших Э и А (2), продуктов взаимодействия трех и более молекул реагентов (3), продуктов типа $A_2Э$ и $Э_2A$ (4) в зависимости от времени (1, 2) и конверсии α по эпокси группам (3, 4).

Кривые соответствуют расчетным, точки — экспериментальным данным

Случай I соответствует процессу отверждения ЭД-24 диамином ДХ. Принято, что ЭД-24 содержит в составе только мономер ДГЭДФП. На рис. 4.2 проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными. Степень отверждения определяли методом микрокалориметрии, а фракционный состав реакционной смеси — методом ГПХ [37]. То, что на графиках приводится суммарное содержание различных олигомеров, обусловлено особенностями хроматографического разделения. Содержание высокомолекулярных продуктов (имеющих три остатка и более $Э_0$ и А в цепи, $n \geq 3$) находили по разности. Как видно из рис. 4.2, совпадение расчета с экспериментом хорошее, что свидетельствует о применимости статистического расчета к данной системе.

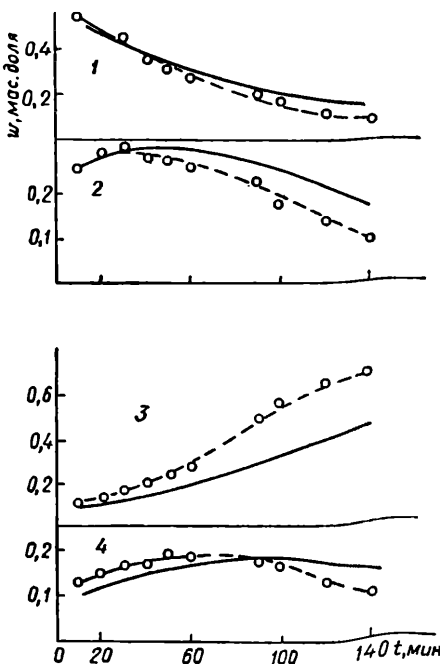


Рис. 4.3. Изменение ММР в процессе поликонденсации ($K_{ст} = 1$; $T = 393$ К) ДХ (А) с ЭД-16 (представлена суммой олигомеров с n , равным 0 ($Э_0$), 1 ($Э_1$), 2 ($Э_{II}$), $n \geq 3$ ($Э_{III}$)): количество w в реакционной смеси суммы непрореагировавших компонентов $Э_0$ и А (1), продукта реакции $Э_0A$ и $Э_1$ (2), продуктов реакции ($Э_0$) $_2$ А + $Э_0$ (А) $_2$ + $Э_1A$ и $Э_{II}$ (4), продуктов с более высокой молекулярной массой (3). Кривые соответствуют расчетным, точки — экспериментальным данным

Случай II соответствует процессу отверждения реальных ЭС, содержащих набор олигомеров, различающихся молекулярной массой. Для проверки использовали отверждение ЭД-16 ДХ. Фракционный состав ЭД-16 представили в виде четырех олигомеров с разными молекулярными массами ($\Xi_0 = 340$, $\Xi_1 = 624$, $\Xi_{II} = 908$, $\Xi_{III} = 1192$) в соответствии с ее анализом методом ГПХ. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных сделано на рис. 4.3. Видно, что полидисперсность ЭС приводит к существенному расхождению этих данных, которое возрастает с конверсией. Несоответствие эксперимента с расчетом отмечалось и в работе [55]. Это может быть связано как с нарушением постулатов Флори [38], так и с различными проявлениями структурной неоднородности в отверждающейся системе (образование кластеров и микрогелей).

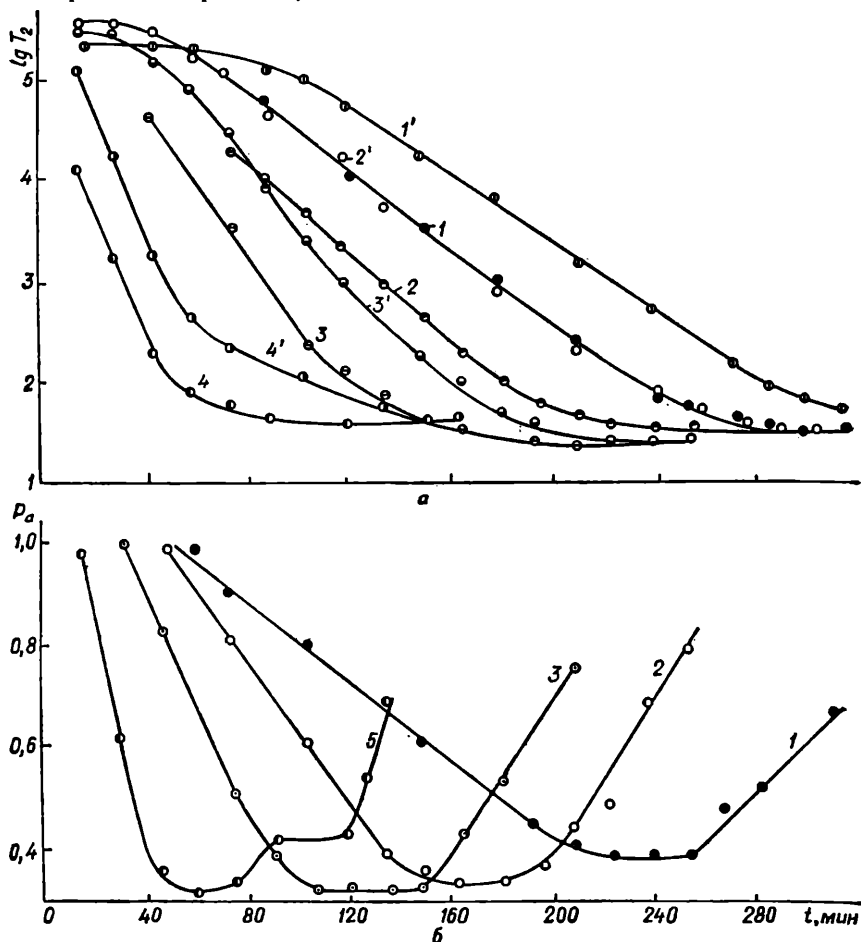


Рис. 4.4. Изменение подвижности (время ядерной магнитной поперечной релаксации T_2) (а) и населенности протонов (доля подвижной кинетической фазы P_a) (б) в процессе отверждения стехиометрической системы ДГЭДФП: ДХ при 393 (1, 1'); 403 (2, 2'), 413 (3, 3'), 453 (4, 4') и 433 К (5) по данным [37]

4.4.2. Формирование полимерной сетки (по данным импульсного метода ЯМР)

Этот метод позволяет обнаружить неоднородность кинетических свойств элементов ТС (узлов разной функциональности, межузловых цепей, разветвлений). Формирование сетки в поликонденсационном процессе представлено на рис. 4.4. В работе [37] проведено отнесение происходящих при этом изменений релаксационных характеристик к формированию ТС. До гель-точки более подвижный ансамбль протонов (T_{2a} , P_a) принадлежит продуктам превращения, содержащим одну молекулу амина. Менее подвижный ансамбль (T_{2b} , $P_b = 1 - P_a$) относится к олигомерным продуктам реакции с более высокой молекулярной массой. Но в области симбатного изменения T_{2a} и T_{2b} сетчатые (высокомолекулярные) структуры не формируются. Об их образовании свидетельствует переход в пологую часть кривой короткого времени T_{2b} . Однако это еще не гель-точка, скорее, «микрoгель».

Гель-точка соответствует окончанию плато на графике $P_a(t)$. Наличие плато ($P_a \approx \text{const}$) свидетельствует о динамическом равновесии между более (a) и менее подвижными (b) структурами в реакционной смеси (до этого подвижные структуры конденсировались между собой и переходили в менее подвижные ($a \rightarrow b$), чему соответствует уменьшение P_a). Одно из возможных объяснений этого феномена — разделение фаз, когда поликонденсационный процесс протекает по микрогетерогенному механизму [47, 55]. Тогда снижение подвижности фаз (T_{2a} и T_{2b}) не сопровождается изменением их соотношения. ($P_a =$

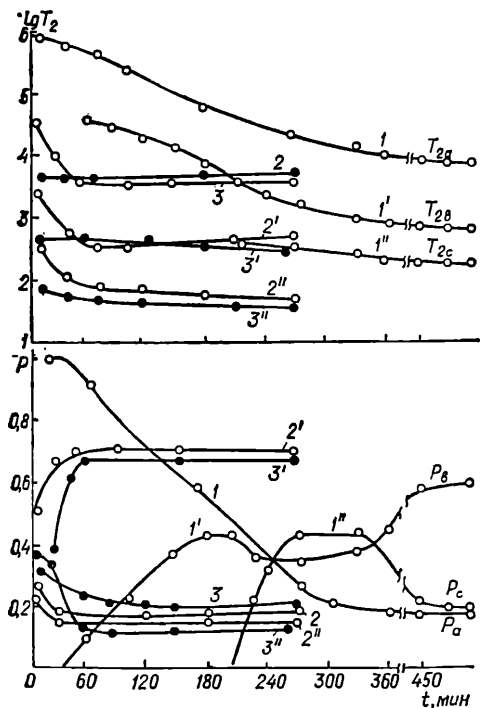


Рис. 4.5. Изменение подвижности T_2 и населенности P кинетических фаз в процессе реакции в стехиометрической системе ЭД-24: ТГФА (413 К) без катализатора (1, 1', 1''), с 0,1 (2, 2', 2'') и 0,5 % ДМБА (3, 3', 3'') [37]

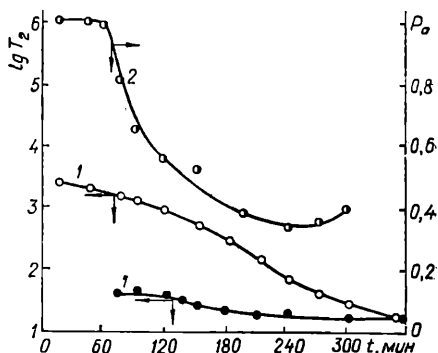


Рис. 4.6. Изменение подвижности T_2 (1, 1') и населенности P_a (2) кинетических фаз в процессе отверждения ЭД-24 5 % УП-606/2 при 323 К [37].

$\equiv \text{const}$). Аномальный рост P_a после гелевой точки свидетельствует о радикальном изменении процесса сеткообразования: до гелевой точки более подвижная кинетическая фаза (P_a) — золь, менее подвижная (P_b) — «микродель», после гелевой точки обе фазы в основном представляют собой полимерную сетку. Подвижность ее элементов по-прежнему уменьшается, но в менее подвижной фазе продолжается расслоение (микросинерезис). В результате P_b снижается, а P_a растет.

Такое фазовое расслоение обнаружено в отверждающихся системах ДГР : МДФА при $K_{\text{ст}} \leq 1,5$ кинетическим методом [39].

Формирование сетки в процессе ангидридного отверждения представлено на рис. 4.5. Хорошо просматривается значительно более сложный характер формирования полимера, что следует из рассмотрения этого процесса в разделе 4.2. Для практически важного случая (катализ ТА) отметим появление уже на ранних стадиях отверждения трех типов структур, отличающихся кинетической подвижностью (T_{2a} , T_{2b} , T_{2c}). Из них по крайней мере одна (T_{2c}) может рассматриваться как сетчатая, т. е. процесс протекает не только по поликонденсационному механизму.

На рис. 4.6 представлено формирование полимерной сетки в процессе ионной полимеризации. Как и следовало ожидать, сетчатые структуры (короткое время T_{2b}) формируются уже на ранних стадиях процесса. Сохранение высокой подвижности (T_{2a}) золью свидетельствует в пользу микрогетерогенного механизма отверждения, как установлено для систем полимеризационного отверждения [56].

4.4.3. Формирование микроструктуры эпоксиполимеров

Протекающие при отверждении химические процессы приводят к образованию макромолекул и в конечном счете сетчатой структуры. Возрастание молекулярной массы является причиной снижения термодинамической совместимости компонентов отверждающейся системы, изменения уровня ММВ в системе и ее усадки. Под влиянием этих факторов формируется микроструктура ЭП.

Снижение термодинамической совместимости вызывает фазовое разделение компонентов реагирующей системы. Это продемонстрировано на примере эпоксидно-резольной и эпоксикаучуковых систем [40]. Выявлены следующие основные закономерности процесса фазообразования в отверждающихся олигомерных системах [40—42].

1. В процессе изотермического отверждения непрерывно уменьшаются коэффициент взаимодиффузии компонентов D_0 и их предельная растворимость $C_{\text{пр}}$. Эти величины определяются молекулярной природой реагентов и глубиной превращения, но не зависят от скорости реакции.

2. Фазовое разделение протекает по нуклеационному механизму: частицы выделившейся фазы представляют собой хорошо разделенные и расположенные случайным образом в пространстве сферы. Распределение частиц по размерам полимодальное, что связано с протеканием повторных, последовательных нуклеаций: по мере развития реакции D_0 падает, рост частиц выделившейся фазы тормозится, а по-

сколько $S_{пр}$ также снижается, возникает локальное пересыщение в окрестности растущей частицы. В результате вероятность повторного зародышеобразования резко увеличивается, что приводит к образованию нового поколения частиц гетерофазы и т. д. Таким образом, процесс фазообразования может приобретать автоколебательный затухающий характер.

3. Предел развития процесса фазообразования обусловлен либо сильным падением в ходе реакции величины D_v (гелеобразование или изотермическое концентрационное стеклование), т. е. исчерпанием молекулярной подвижности в системе, либо исчерпанием растворенного вещества.

Из рассмотренного механизма формирования фазовой структуры следует, что ее направленное изменение можно достигнуть как за счет регулирования термодинамических (химической природы компонентов, их молекулярной массы и концентрации), так и кинетических (скорости отверждения и величины D_v) факторов. Увеличение совместимости компонентов приводит к уменьшению среднего размера частиц и сближению максимумов на бимодальных кривых распределения, возрастание концентрации — к расширению конверсионного диапазона формирования фазовой структуры, повышению среднего размера частиц и возможности появления новых поколений. Но реализующаяся фазовая структура определяется кинетикой процесса, что хорошо иллюстрируется в работе [40].

Развитые представления находятся в хорошем соответствии с последними данными о микроструктуре эпоксидных матриц [57]: на примере эпоксиноволачного полимера показана гетерофазность структуры ЭП, состоящей из частиц (МДФ) размером 0,05—0,4 мкм и непрерывной однородной среды — микроматрицы. Частицы МДФ имеют в отдельных случаях почти сферическую форму (0,1—0,25 мкм), но чаще — неправильную остроугольную. Они могут агрегировать, образуя разнообразные суперсетки. Температура, уровень нагружения, активная поверхность влияют на локальную концентрацию частиц МДФ, их преимущественную ориентацию, форму и размеры агрегатов. Все это свидетельствует в пользу представлений о возможности регулирования фазового состояния системы не только в процессе ее формирования, но и по завершении отверждения. Так, при температуре испытания выше температуры стеклования равновесие между МДФ и фазой микроматрицы сдвигается в направлении образования МДФ [57].

Отмечается [57], что МДФ состоит из глобул. Изучена динамика формирования глобулярной структуры [43] на примере системы ЭД-24 : ДХ. Процесс этот протекает через ряд последовательных стадий, на которые влияют скорость реакции и температура. На ранних стадиях появляются крупные образования (до 0,2 мкм) сравнительно правильной формы на фоне мелкоглобулярной структуры исходной системы (0,01—0,05 мкм). По мере отверждения структура становится все более однородной, а после некоторой конверсии ($\alpha_{кр}$) практически не меняется. Чем выше скорость отверждения, тем менее однородна структура (шире распределение глобул по размерам) и выше $\alpha_{кр}$. При $\alpha > \alpha_{кр}$ глобулы несколько увеличиваются за счет бесструктурных

участков и образуют короткие асимметричные ассоциаты, которые мы склонны отождествлять с образованиями, обозначенными как МДФ авторами [57]. Несоответствие формы МДФ нуклеационному механизму фазового разделения может быть связано с иным его характером в немодифицированных ЭП, когда несовместимость возможна лишь при высоких конверсиях (в этом случае возрастает вероятность спиноподального распада [40]). Это делает вероятным формирование в ЭП (наряду с рассмотренной фазовой) микрофазовой структуры по типу ВПС. Формирование таких структур рассмотрено авторами в [44, 58]. Толщина переходных слоев при взаимопроникновении компонентов ВПС составляет 2—4 нм [45].

Не менее важно рассмотреть последствия усадки композиции в процессе отверждения, которая должна приводить к формированию в ЭП микрополостей. Этот же эффект может вызывать ухудшение растворимости содержащихся в исходной композиции газов и паров летучих веществ. Следовательно, в процессе отверждения ЭП до перехода его в стеклообразное состояние формируется пористая структура. Давление p_R , поверхностное натяжение γ и радиус поры R_p связаны выражением [59] $p_R = 2\gamma/R_p$.

Зародышами пор являются микропузырьки газа или плохо смачиваемые поверхности (загрязнения в реальных композициях, наполнители), усадка способствует порообразованию. Для эпоксиаминных композиций усадка составляет 6—7 % (об.), из них 3—4 % — усадка в жидком состоянии. Возникающая при этом пористость не превышает 2—3 %. Однако целесообразно вести отверждение под давлением ($p > p_{кр}$), что позволит избежать образования пор [59]: для ЭД-20, насыщенной водой при 293 К, $p_{кр} \approx 0,5$ МПа при 393 К и $p_{кр} \gg 1$ МПа при 453 К, тогда как для той же смолы, вакуумированной 2 ч при 373 К в тонком слое, $p_{кр} = 0$.

С использованием метода аннигиляции позитрония изучено формирование микрополостей свободного объема при отверждении ряда эпоксидных композиций [60]. В большинстве случаев на начальной стадии отверждения отмечено образование областей с повышенной плотностью сшивки и малых полостей между ними. На следующей стадии уменьшаются размеры и количество пустот, а на заключительной образуется большое количество мелких пустот. На ход процесса влияет состав исходной композиции. Так, для композиции ЭД-20: ДДМ размер полостей практически такой же, как и для ЭД-20: ДДС, но их количество почти вдвое больше, а для композиции на основе УП-643 и размер, и количество полостей выше, чем для упомянутых композиций.

Структура и свойства ударопрочных материалов на основе эпоксидных полимеров

При выборе материалов для изделий различного назначения прочность в условиях воздействия ударных и вибрационных нагрузок, резких перепадов температуры часто является решающим фактором. Существуют два основных подхода [1] к решению этой проблемы. Один из них состоит в получении совершенно новых полимеров на основе ранее неизвестных мономеров, как в случае поликарбонатов и полисульфонов. Высокая удельная поверхностная энергия разрушения и связанная с ней высокая ударная прочность в стеклообразном состоянии обусловлены [2—5] проявлением локальной подвижности отдельных участков основной цепи полимера при температурах намного ниже температуры стеклования T_c . Так, в поликарбонате наряду с T_c в области 413—423 К наблюдается резко выраженный вторичный переход при 173—178 К [3]. Следует, однако, иметь в виду, что возможность проявления пластических деформаций в линейных стеклообразных полимерах за счет структурного пластифицирования путем введения гибких звеньев обычно сопровождается резким понижением T_c с потерей важнейших конструктивных свойств — жесткости и теплостойкости [5].

Другой, более эффективный подход к решению задачи повышения ударной прочности стеклообразных полимеров — модификация их каучуками [1, 6—10]. В этом случае определенное количество эластомера, обычно 5—20 мас. ч., вводится в жесткую стеклообразную матрицу в виде дисперсной фазы. В результате получается продукт, который обладает значительно большим сопротивлением разрушению, чем исходный полимер: возрастают ударная прочность, удлинение при разрыве и работа разрушения, понижается хрупкость. При этом неизбежно несколько уменьшаются модуль упругости и разрушающее напряжение при растяжении, теряется прозрачность и увеличивается вязкость расплава, но все эти потери незначительны по сравнению с преимуществом в увеличении сопротивления разрушению. Упрочненные эластомерами полимеры обладают лучшим комплексом свойств по сравнению с исходными, поэтому для промышленности они выгоднее, несмотря на более высокую стоимость.

5.1. Механизм упрочнения эпоксидных полимеров жидкими каучуками

Краткая история развития промышленности упрочненных каучуками полимеров прослежена в работе [1] начиная с 1948 г., когда фирма «Кэмикал Компани» объявила о поставке на рынок новой ударо-

прочной марки полистирола. Упрочнение каучуками термореактивных полимеров впервые было осуществлено в начале 70-х годов. Большинство этих полимеров чрезвычайно хрупки и ранее считали, что невозможно значительно увеличить их ударную прочность. Традиционные методы модификации таких полимеров (введение пластификаторов, применение эластичных ЭО, а также От, придающих гибкость отвержденным полимерам [11]) с образованием однородных структурных систем не позволяли получать конструкционные полимерные материалы с необходимыми физическими свойствами вследствие значительного снижения теплостойкости и твердости.

В работах [5, 11—43] показано, что хороших результатов можно достичь добавлением определенных жидких каучуков к ЭС. Наилучшими модифицирующими свойствами обладают сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие реакционноспособные группы, которые могут образовывать прочные химические связи с ЭГ ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$) [11—16]. Сравнительная оценка модифицирующего действия полибутадиена и сополимера бутадиена с акрилонитрилом проведена в работе [17]. Установлено различие в свойствах, которое авторы связывают с разной совместимостью каучуков с ЭС.

В работах [19—45] дан обзор публикаций, посвященных изучению структурных, морфологических особенностей, технологии приготовления ЭКК и результатам исследования их физико-механических свойств. Бакнелл и другие авторы [21, 24—26] показали, что каучук присутствует в матрице в виде дискретной, хорошо диспергированной фазы. Частицы эластомера, образовавшиеся в процессе отверждения ЭО, обычно имеют сферическую форму, указывающую на то, что разделение фаз происходило в то время, когда система была еще текучей. Большие частицы дисперсной фазы иногда содержат инклюзии ЭО, но многие частицы, особенно мелкие, остаются гомогенными. Однако это не означает отсутствия ЭО в фазе эластомера, а указывает лишь на то, что в результате реакции с концевыми карбоксильными группами сополимера бутадиена и акрилонитрила смола диспергирована очень тонко, возможно, на молекулярном уровне.

Термодинамическое сродство между компонентами ЭКК возрастает с ростом полярности исследованных олигомерных каучуков. Увеличение совместимости между ЭО и олигомерным каучуком проявляется на диаграммах фазового состояния в расширении области гомогенного смешения и понижении верхней критической температуры разворота [35, 36]. С увеличением степени химического превращения эпоксида взаимная растворимость компонентов снижается вплоть до исчезновения. Процесс фазового разделения в зависимости от исходной совместимости компонентов системы происходит на различных этапах отверждения. Механизм формирования фазовой структуры систем определяется кинетическими условиями реализации термодинамически равновесного фазового состояния в ходе отверждения ЭО, которые связаны с соотношением скоростей химического превращения ЭО и взаимной диффузии компонентов ЭКК [36].

Эффективное разделение фаз совершенно необходимо для успешного упрочнения ЭС каучуком. Наиболее важным фактором для прогно-

зирования этого эффекта является различие параметров растворимости ЭО и эластомера. Если оно очень мало, то разделение фаз оказывается незавершенным. С другой стороны, при очень большом различии на начальной стадии процесса эластомер не образует гомогенного раствора в смоле, что также плохо [21].

Выбор отвердителя тоже имеет важное значение. Фазовое разделение труднодостижимо в высокорекреационной системе с быстро возрастающей вязкостью, особенно в отсутствие перемешивания. Поэтому менее активные От, такие как пиперидин, позволяют достичь лучшего разделения фаз, чем активные типа ТЭТА [20]. Однако после завершения разделения фаз более активные системы способствуют образованию инклюзий, увеличивая тем самым объем каучуковых частиц. В медленно отверждающихся системах образуются большие частицы эластомерной фазы диаметром порядка 1—10 мкм. В некоторых случаях возникают также частицы диаметром менее 0,5 мкм, что приводит к бимодальному распределению. Меньшие частицы, по-видимому, образуются при разделении фаз на поздней стадии реакции, когда подвижность молекул уменьшается. Бимодальное распределение частиц по размерам, очевидно, связано с широким ММР полимера-матрицы на ранних стадиях отверждения и наблюдается, в частности, в составах, содержащих бисфенол А [18], а также в материалах, полученных из смеси низко- и высокомолекулярных ЭО [1]. Бимодальное распределение частиц реакционноспособного каучука по размерам удачно с практической точки зрения, поскольку в этом случае материал обладает наивысшими значениями энергии разрушения [46].

В работах [46—48] обобщены результаты исследований динамических механических свойств композиции на основе ДГЭДФП и бутадиен-акрилонитрильного каучука в широком диапазоне температур и концентраций. Авторы [46] выявили корреляцию динамических механических свойств с наблюдаемыми морфологическими и предельными механическими характеристиками. Изменение $\text{tg } \delta$ с температурой в зависимости от состава композиции позволяет оценить качественную картину степени смешения двух фаз. Получены доказательства наличия фазовой инверсии при высоких содержаниях эластомера в процессе отверждения, а также данные, свидетельствующие об образовании химического соединения каучука с эпоксидом. Установлена корреляция между высотой низкотемпературного пика механических потерь и ударной прочностью при условиях, которые соответствуют существованию дискретных эластомерных частиц.

Влияние каучуков на равновесные физические свойства ЭП изучали в работах [38, 48—50]. Методом дилатометрии показано [38] существование в композициях трех переходов. Аналогичные данные получены и при использовании ДТА. Первые два перехода, как полагают авторы, обусловлены проявлением подвижности соответственно бутадиен-акрилонитрильных и эпоксидных кинетических единиц. Высокотемпературный переход отнесен неоднозначно. Предполагается, что он связан со специфическими взаимодействиями, включающими поверхность раздела фаз между ЭП и каучуком, или обусловлен подвижностью сшитых участков в фазе ЭП.

К настоящему времени для объяснения эффекта повышения ударопрочности ЭП жидкими каучуками предложен ряд теорий, которые можно подразделить следующим образом [51]: 1) поглощение энергии частицами каучука; 2) поглощение энергии в результате текучести непрерывной фазы; 3) образование крейзов, сопровождающееся нарушением сплошности образца, и деформация полимера в их пределах; 4) перераспределение напряжений и релаксаций; 5) сдвиговая текучесть как источник поглощения энергии и прекращения роста трещины; 6) прекращение роста крейзов на частицах каучука, служащих препятствием для распространения трещины.

Концепция поглощения энергии каучуком предполагает, что его частицы удерживают вместе противоположные поверхности растущей трещины. При этом они вытягиваются по мере того, как матричный материал подвергается разделению, и таким образом препятствует распространению хрупкой трещины. Поскольку каучук способен к значительным деформациям, предположено, что фаза каучука поглощает в процессе разрушения при растяжении значительно больше энергии, чем эквивалентный объем непрерывной фазы. Эта теория объясняла характерное побеление под напряжением, которое наблюдалось в упрочненных каучуками пластиках, подвергнутых растягивающим нагрузкам, и способность этих материалов достигать высоких степеней удлинения до разрушения. Однако она не давала удовлетворительного объяснения того, каким образом происходит поглощение энергии при испытаниях на ударную прочность.

Ньюмен и Стрелла [52] показали, что эта модель неправомерна, так как энергия, поглощенная каучуком, составляет только 10 % общей энергии, поглощенной композитом. Эти авторы высказали предположение, что функция частиц каучука состоит в промотировании и регулировании деформации в матрице, обеспечивая значительные концентрации напряжений в тех местах, где могут быть инициированы локальные деформации. Сдвиговая текучесть играет некоторую роль в процессе, но упрочнение происходит преимущественно за счет крейзообразования. Суть этого явления заключается в следующем.

Под действием растягивающего напряжения в стеклообразном полимере в направлении, перпендикулярном действию нагрузки, возникают небольшие полости, которые образуют зарождающуюся трещину. Однако эти полости не сливаются в единую трещину, как это происходит в металлах, а стабилизируются фибриллами ориентированного полимерного материала, которые перекрывают зазор и предотвращают его разрастание в ширину. Следовательно, образующаяся область течения состоит из взаимопроникающей сетки пустот и фибрилл. Она получила название микротрещины, или крейза.

Детальное исследование микроструктуры, проведенное рядом авторов [53—56], показало, что крейзы в большинстве случаев состоят из открытой сетки полимерных фибрилл диаметром 10—40 нм, перемежающихся пустотами диаметром 10—20 нм. Иногда в центральной части крейза наблюдается более грубая структура, особенно на некотором расстоянии от продвигающейся вершины трещины. Границы между сплошным полимером и крейзами четкие и составляют не более

2 нм. Электронные микрофотографии свидетельствуют, что большинство крейзов имеет ширину от 0,1 до 1,0 мкм, но она может изменяться от 10 нм для вершины тонкого до 0,1 мм для специально полученного крейза [57]. Легкость, с которой проникают жидкости в крейзы, свидетельствует, что пустоты связаны между собой.

Исследования показывают, что при возникновении одиночного крейза поглощается большое количество энергии. Это обусловлено образованием развитой поверхности в пределах крейза при относительно малом содержании в нем материала [58, 59]. Известно, что на образование 1 м² новой поверхности затрачивается энергия, равная 1 кДж [2]. Из этого следует, что в результате увеличения количества крейзов, возникающих в процессе разрушения, происходит весьма значительное рассеяние энергии.

В упрочненном каучуком полимере роль частиц каучука заключается не только в иницировании крейзов, но и в предотвращении или по крайней мере торможении процесса образования трещины критической длины. Последняя функция чрезвычайно важна. Другие типы включений, в том числе стеклянные шарики, также способны служить инициаторами образования множества крейзов [60], но частицы каучука отличаются исключительной способностью регулировать рост индивидуальных крейзов.

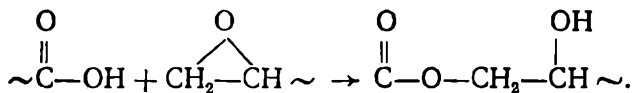
Крейзообразование — это не единственный механизм, объясняющий упрочнение полимеров каучуками при растягивающих напряжениях. Кроме упругой деформации обычно наблюдается некоторая сдвиговая текучесть, проявляющаяся в форме полос сдвига. Причем она является не просто дополнительным механизмом деформации; ее следует считать, по-видимому, частью единого механизма упрочнения. В сдвиговых зонах молекулы ориентируются приблизительно параллельно приложенному растягивающему напряжению и, следовательно, перпендикулярно плоскостям, в которых образуются крейзы. Поскольку как иницирование, так и рост крейзов ингибируются вследствие ориентации именно в этом направлении, полосы сдвига оказывают влияние на торможение роста крейзов. По мере увеличения числа полос сдвига длина вновь образующихся крейзов уменьшается.

Описанная в самых общих чертах теория мультиплетного крейзообразования, которая уделяет основное внимание частицам каучука как инициаторам большого числа крейзов, а также учитывает возможность регулирования роста крейзов частицами каучука и полосами сдвига, получила в настоящее время наибольшее распространение, хотя попытки модифицировать ее предпринимаются постоянно [61, 62].

5.2. Влияние способов введения каучуков на свойства эпоксидных полимеров

Наличие второй (каучуковой) фазы ряд исследователей [5, 12] считают необходимым и достаточным условием обеспечения высокой эффективности модификации. Другие же авторы [11, 63] накладывают на это условие дополнительное требование, которое заключается в необходимости химического связывания частиц каучука с эпоксидной

матрицей. Следует при этом иметь в виду, что в цитируемых работах исследовалось влияние добавок каучука, вводимых путем механического перемешивания с ЭО. Отверждение же композиций производилось при нагревании до температуры порядка 393—433 К. Как установлено [11], именно в этом температурном диапазоне проходит реакция этерификации между эпоксидными и карбоксильными группами по следующей схеме:



Следовательно, происходит образование химической связи между молекулами каучука и ЭС. Поэтому выявить влияние каждого фактора

Т а б л и ц а 5.1. Свойства эластомерных модификаторов

Марка каучука	M	Содержание, %		δ^* , Дж/см ³	Номер ТУ
		акрилонитрильных групп	карбоксильных групп		
СКД-КТР (ОБК)	2800	0	2,90	15,7	ТУ 38—103—327—76
СКН-10КТР	2900	9,5	2,84	16,5	ТУ 00—31—24—80
СКН-14КТР	3200	14,7	2,84	17,0	Опытный продукт
СКН-20КТР	3200	22,1	2,77	17,4	»
СКН-30КТР	3200	27,3	2,97	17,8	ТУ 38—403—254—76

* Определяли расчетным путем по формуле

$$\delta = \left(\frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i} \right)^{1/2}$$

где ΔE_i^* — вклад каждого атома и типа ММВ в величину эффективной молярной энергии когезии; N_A — число Авогадро; ΔV_i — вандерваальсовский объем молекулы, складывающийся из вандерваальсовых объемов атомов.

(т. е. наличие каучуковой фазы и химической связи между модификатором и эпоксидом) на физико-механические свойства ЭП довольно затруднительно.

В случае систем, отверждающихся без нагревания (при комнатной температуре), реакция этерификации протекать не может. Вместе с тем мы можем предварительно провести реакцию этерификации при повышенных температурах, после чего отверждать композицию при комнатной температуре. Это позволяет выявить влияние по крайней мере одного из указанных факторов, а именно химического связывания, на свойства модифицированных ЭП. В связи с этим проведено [64] исследование влияния способов введения модифицирующих добавок жидкого карбоксилатного каучука на физико-механические и релаксационные свойства ЭП.

В качестве объектов исследования были выбраны ЭП на основе дианового олигомера ЭД-20. Модификатором служил ОБК с концевыми карбоксильными группами СКД-КТР (табл. 5.1), который вводили либо путем механического смешения с ЭО при комнатной температуре,

либо при предварительном проведении реакции этерификации при 433 К в течение 1 ч. Указанный режим был выбран на основе данных исследования кинетики реакции этерификации на микрокалориметре типа Кальве.

На рис. 5.1 и 5.2 приведены зависимости T_c , σ_p , ϵ_p и E от количества введенного каучука *. Видно (рис. 5.1), что добавка каучука вызывает уменьшение теплостойкости в случае механического смешения и практически не сказывается на полимерах на основе олигомеров, подвергнутых ПРЭ. Прогрев образцов обоих типов (при 393 К в течение 3 ч) способствует увеличению T_c вследствие доотверждения системы. Однако и в этом случае теплостойкость полимеров с ПРЭ выше (рис. 5.1, а, кривая 2). Что касается прочности и модуля, то, как видно из рис. 5.1 и 5.2, а, эти показатели выше у композиций с механическим смешением. Вместе с тем полимеры с ПРЭ имеют намного большую деформативность, особенно при высоких кон-

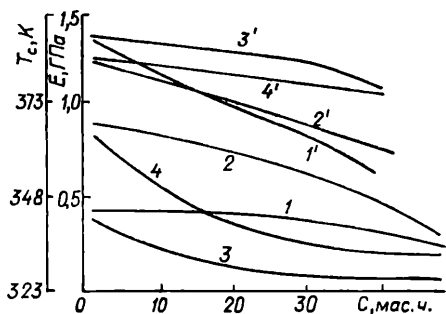


Рис. 5.1. Зависимость T_c (1—4) и E (1'—4') для исходных (1, 1', 3, 3') и прогретых (2, 2', 4, 4') пленочных образцов от количества введенного каучука в случае композиций на основе олигомеров, подвергнутых ПРЭ (1, 1', 2, 2'), и механическому смешению (3, 3', 4, 4')

центрациях модификатора. Это имеет важное практическое значение, поскольку, несмотря на снижение прочности, работа, которую необходимо затратить для разрушения материала, как следует из рис. 5.2, б,

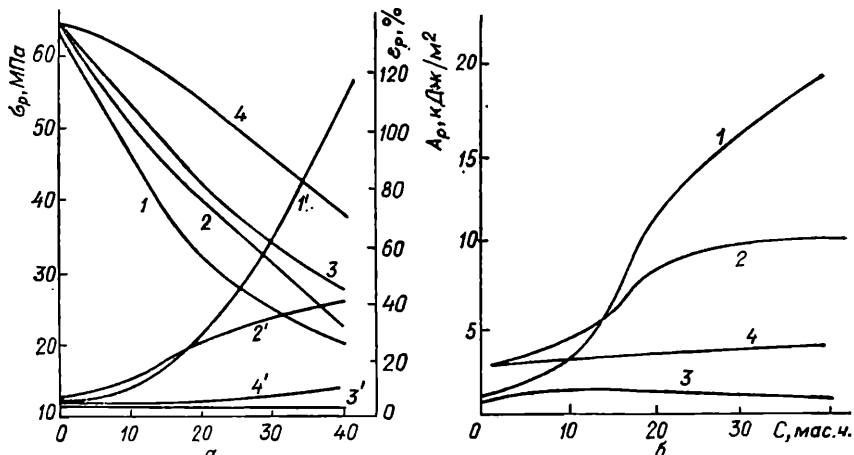


Рис. 5.2. Зависимость σ_p (а, 1—4), ϵ_p (а, 1'—4') и A_p (б) для исходных (1, 1', 3, 3') и прогретых (2, 2', 4, 4') пленочных образцов от количества введенного каучука. Условные обозначения см. на рис. 5.1

центрациях модификатора. Это имеет важное практическое значение, поскольку, несмотря на снижение прочности, работа, которую необходимо затратить для разрушения материала, как следует из рис. 5.2, б,

* Здесь и далее количество каучука дано в массовых частях на 100 мас. ч. композиции.

возрастает, причем весьма значительно (примерно в 10 раз). У композиций же с механическим смешением увеличения работы разрушения A_p не происходит. Следовательно, при модификации каучуком ЭО проведение ПРЭ является решающим фактором в повышении работоспособности материалов.

В результате термообработки параметр σ_p увеличивается для обоих типов модифицированных полимеров, а ϵ_p возрастает во всем исследованном диапазоне концентраций каучука только для композиций с механическим смешением. Вместе с тем в случае систем на основе олигомеров с ПРЭ ϵ_p для прогретых образцов выше, чем для исходных,

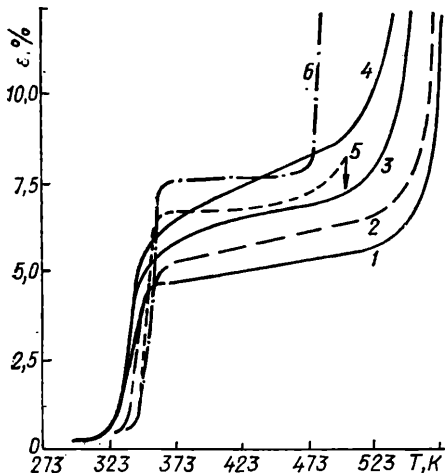


Рис. 5.3. Термомеханические кривые для ЭП на основе олигомеров УП-637 (1—4) и ЭД-20 (5, 6). Соотношение олигомер каучук в модифицированном олигомере:
1, 5 — 100 : 0; 2 — 90 : 10; 3, 6 — 80 : 20;
4 — 70 : 30

только при малых (до 20 мас. ч.) добавках каучука. При большом его содержании ϵ_p становится меньше для прогретых образцов, чем для непрогретых. Так как σ_p возрастает при этом незначительно, A_p прогретых образцов ниже, чем исходных. Таким образом, прогрев композиций с механическим смешением способствует улучшению комплекса механических свойств, тогда как для полимеров с ПРЭ он ухудшается. Тем не менее и в этом случае полимеры с ПРЭ превосходят таковые с механическим смешением. Улучшение комплекса свойств последних после термообработки может быть обусловлено образованием дополнительных связей между молекулами каучука и эпоксиды за счет реакции этерификации непрореагировавших при отверждении при комнатной температуре ЭГ смолы с COOH -группами каучука.

Кроме того, отжиг способствует повышению однородности структуры эпоксидной матрицы вследствие уменьшения числа дефектов.

Таким образом, результаты исследования однозначно свидетельствуют о необходимости проведения ПРЭ между карбоксильными группами каучука и ЭГ для обеспечения высокого модифицирующего эффекта при получении эпоксидных материалов. В связи с этим рассмотрим более детально физико-механические и релаксационные свойства ЭП на основе продуктов ПРЭ. Проследим за влиянием концентрации вводимого каучука на термомеханические свойства ЭП на основе ДФП (ЭД-20) и ДГР (УП-637). На рис. 5.3 представлены термомеханические кривые для образцов на основе исходных и модифицированных олигомеров, определенные при напряжении 1 МПа. Видно, что добавка каучука при весьма различном его содержании (до 30 мас. ч. на 100 мас. ч. модифицированного олигомера) не приводит к существенно уменьшению T_g . В случае небольших добавок каучука (порядка

10 мас. ч.) наблюдается даже некоторое повышение T_c по сравнению с немодифицированным олигомером. Отличительной особенностью полимеров на основе ДГР является значительный температурный диапазон высокоэластического состояния — около 200 К (рис. 5.3, кривые 3, 4). В случае полимера на основе дианового олигомера эта величина не превышает 150 К (кривые 5, 6). Отметим еще одну особенность термомеханического поведения исследуемых композиций. Как видно из рис. 5.3, температура, при которой наблюдается резкое увеличение

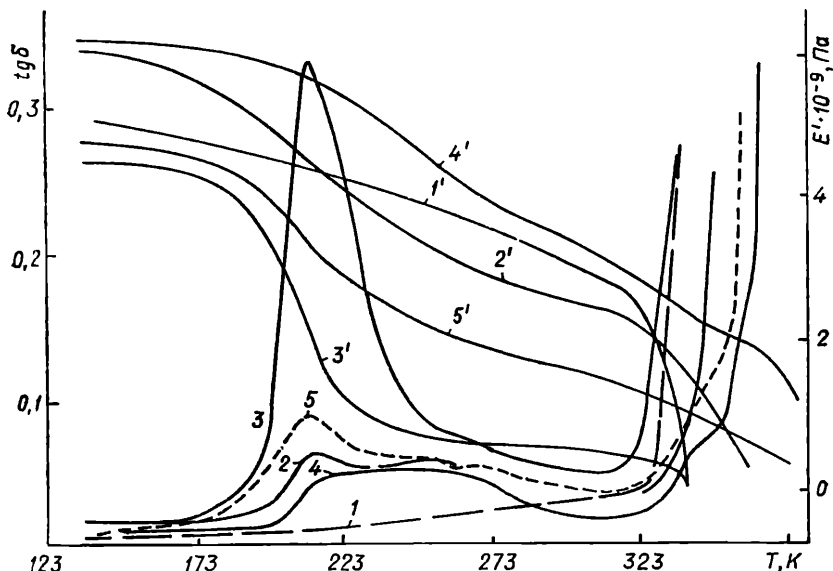


Рис. 5.4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—5) и E' (1'—5') для эпоксидных композиций на основе модифицированных каучуком олигомеров УП-637 (1—3, 1'—3') и ЭД-20 (4, 4', 5, 5'). Соотношение олигомер : каучук:
1, 1', 4, 4' — 100 : 0; 2, 2' — 90 : 10; 3, 3' — 70 : 30; 5, 5' — 80 : 20

деформации в области высоких температур, обусловленное деструктивным течением полимера, мало чувствительна к введению каучука.

На рис. 5.4 представлены температурные зависимости действительной части модуля упругости E' и $\text{tg } \delta$ для ЭП на основе олигомеров УП-637 и ЭД-20, содержащих и не содержащих добавки низкомолекулярного каучука. Видно, что, как и в случае систем на основе диановых олигомеров (кривая 5), введение каучука в олигомеры на основе ДГР (кривые 2, 3) приводит к появлению пика на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ при 213 К. При этом повышение количества каучука ведет только к увеличению интенсивности пика, практически не изменяя температуру T_{max} , при которой $\text{tg } \delta$ имеет максимальное значение. Поскольку пик при 213 К точно соответствует T_c полибутадиенового каучука СКД-КТРА, а размягчение системы при 328 К совпадает с T_c эпоксидной матрицы, это позволяет сделать вывод о несовместимости каучукового и эпоксидного компонентов композиции. Об образовании двухфазной системы свидетельствуют и данные электронно-

микроскопических исследований. На электронных микрофотографиях отчетливо видны частицы каучуковой фазы размером порядка 1,5 мкм, достаточно равномерно распределенные в матрице ЭП.

Ранее отмечалось, что введение каучуков с концевыми реакционно-способными группами в ЭП позволяет существенно повысить ударную прочность последних. При этом в случае систем на основе ДГР быстрый рост ударной вязкости наблюдается (рис. 5.5, кривая 2) только при небольших концентрациях каучука (меньше 10 мас. ч.). Обращает на себя внимание сравнительно большая ударная вязкость полимера на основе немодифицированного олигомера УП-637. Из рисунка видно, что у данного полимера этот показатель почти в три раза выше, чем у

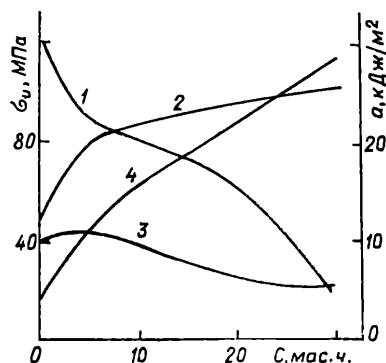


Рис. 5.5. Зависимость прочности при изгибе (1, 3) и удельной ударной вязкости (2, 4) от содержания каучука для ЭП на основе модифицированных олигомеров УП-637 (1, 2) и ЭД-20 (3, 4)

полимера на основе немодифицированного дианового олигомера. Однако в случае последнего увеличение содержания вводимого каучука приводит к более быстрому росту ударной вязкости, в результате чего при количестве модификатора более 25 мас. ч. полимер имеет большую ударную вязкость. Следует отметить также, что для обоих типов ЭП при введении в них более 5 мас. ч. каучука наблюдается практически линейный рост ударной вязкости с увеличением содержания эластомера, что хорошо согласуется с результатами работы [34].

Что касается прочности при изгибе, то, как видно из рис. 5.5, в случае полимера на основе УП-637 (кривая 1) наблюдается монотонное снижение

σ_n с увеличением содержания введенного каучука. Причем это уменьшение особенно значительно при малых (менее 5) и больших (более 20 мас. ч.) количествах каучука. В промежуточной области содержания каучука уменьшение σ_n сравнительно мало. В случае полимеров на основе ЭД-20 (кривая 3) в области малых количеств каучука наблюдается небольшое увеличение σ_n с ростом содержания каучука с образованием максимума при добавлении около 5 мас. ч. модификатора. При дальнейшем увеличении содержания каучука σ_n и для данного полимера начинает монотонно уменьшаться.

Следует отметить, что, несмотря на меньшую эффективность действия модифицирующих каучуков на величины ударной вязкости и прочности при изгибе в случае композиций на основе олигомера УП-637 по сравнению с диановым олигомером ЭД-20, в очень широком, наиболее важном с практической точки зрения диапазоне количеств каучука (до 25 мас. ч.) полимеры на основе ДГР имеют лучшие механические характеристики за счет более высоких свойств исходного (немодифицированного) олигомера.

Представляло интерес сравнить параметры прочности и удлинения при растяжении пленочных и блочных образцов. На рис. 5.6 показаны

зависимости σ_p и ϵ_p от количества каучука в составе композиций на основе олигомеров УП-637 и ЭД-20, отвержденных бисимидазолом себациновой кислоты УП-0639. Видно, что в случае композиций на основе олигомера УП-637 значения σ_p для пленочных (кривая 1) и блочных (кривая 2) образцов практически совпадают во всем исследованном диапазоне содержания каучука. Для композиций на основе немодифицированного олигомера ЭД-20, содержащих небольшие добавки (до 4 мас. ч.) каучука, блочные образцы имеют меньшую величину σ_p (кривая 4), чем пленочные (кривая 3). С увеличением количества каучука σ_p для пленочного образца монотонно снижается, тогда как для блочного наблюдается экстремальная зависимость и при $C > 4$ мас. ч. прочность при разрыве становится для него выше, чем для пленочного.

Что касается деформации при разрыве, то, как хорошо видно из рис. 5.6, для обоих типов образцов ϵ_p монотонно возрастает с увеличением содержания каучука. Однако для пленочных образцов ϵ_p существенно выше, чем для блочных, особенно при $C > 10$ мас. ч. Отметим также, что для блочных образцов ϵ_p выше в случае композиций на основе олигомера УП-637 (кривая 2), тогда как для пленок этот параметр больше у образцов на основе дианового олигомера. Относительно малые предельные деформации для блочных образцов, по-видимому, обусловлены большей их дефектностью по сравнению с тонкими пленками.

Необходимо отметить, что значения σ_p , представленные на рис. 5.6 (кривые 1—4), рассчитаны на начальное сечение образца. В процессе деформирования его поперечное сечение уменьшается. В предположении постоянства объема при деформировании величину истинного напряжения можно рассчитать по формуле $\sigma_{p \text{ ист}} = \sigma_0 (1 + \epsilon)$, где σ_0 — напряжение, определенное на начальное сечение образца; ϵ — относительная деформация. Расчетные значения σ_p при разрыве полимерных пленок представлены кривыми 5 и 6 соответственно для композиций на основе олигомеров ЭД-20 и УП-637. Видно, что $\sigma_{p \text{ ист}}$ даже несколько возрастает, по-видимому, вследствие ориентационного упрочнения [65].

Отметим также, что при деформировании модифицированных образцов происходит их помутнение. Авторы [66, 67], наблюдавшие подобный эффект в случае ударопрочного полистирола, также содержащего частицы модифицирующего каучука, считают, что помутнение образ-

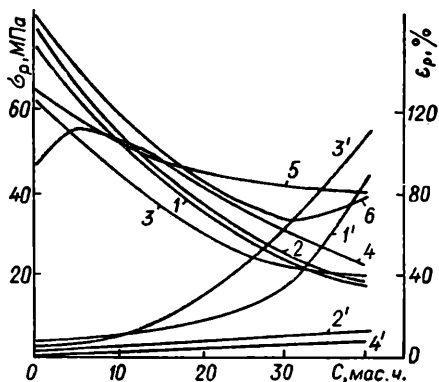


Рис. 5.6. Зависимость прочности σ_p (1—6) и деформации ϵ_p (1'—4') от содержания каучука СКД-КТР для ЭП на основе олигомеров УП-637 (1, 1', 2, 2', 6) и ЭД-20 (3—5, 3', 4'):

1, 3, 5, 6 — пленочные; 2, 4 — блочные образцы.
 Величина σ_p рассчитана на начальное (1—4) и истинное (5, 6) сечения полимерного образца

цов является прямым следствием возникновения микротрещин в матрице, прилегающей к частицам каучука, с началом развития вынужденно-эластической деформации.

Интересные результаты были получены при исследовании температурных зависимостей прочностных и деформационных свойств исходных и модифицированных каучуком полимеров (рис. 5.7). Видно, что прочность при разрыве и модуль монотонно снижаются с увеличением температуры испытаний для всех исследуемых образцов. Однако в случае немодифицированного полимера происходит более резкое падение показателей σ_p и E . Вследствие этого при $T > T_c$ ЭКК имеют

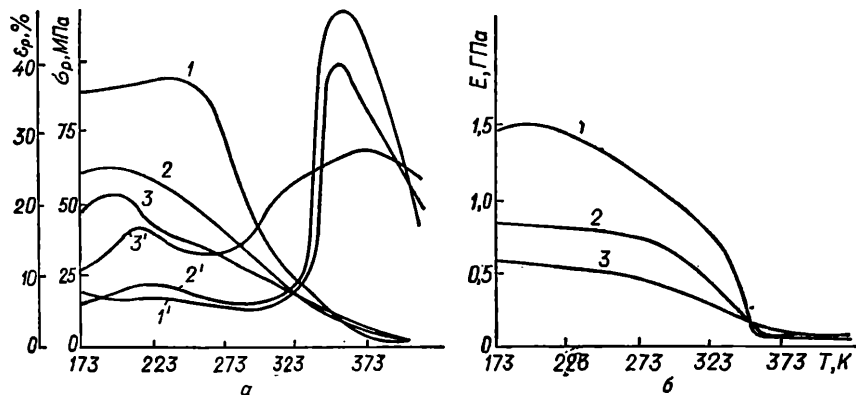


Рис. 5.7. Температурные зависимости σ_p (1—3) и ϵ_p (1'—3') (а), а также модуля упругости (б) для исходного ЭП УП-637 (1, 1') и модифицированного 20 (2, 2') и 30 мас. ч. (3, 3') каучука СКД-КТР

одинаковые или даже несколько большие значения параметров прочности и жесткости по сравнению с исходным ЭП. Из температурных зависимостей ϵ_p видно, что модифицированные полимеры обладают значительным запасом деформативности практически во всем исследованном температурном диапазоне стеклообразного состояния. Особенно рельефно это различие проявляется при более высоком содержании каучукового компонента (кривая 3').

Обращает на себя внимание наличие на температурной зависимости ϵ_p двух максимумов, один из которых (менее интенсивный) — низкотемпературный — наблюдается при 213, а второй — высокотемпературный — при 333 К, т. е. при тех же температурах, что и релаксационные переходы на температурной зависимости $\lg \delta$, обусловленные расстекловыванием каучуковой (β -пик) и эпоксидной (α -пик) составляющих композиции. Наличие подобной корреляции между ϵ_p и $\lg \delta$ нетрудно понять, учитывая тот факт, что оба параметра характеризуют отклик (реакцию) системы на перемещение цепей макромолекул (а также их фрагментов или агрегатов) под действием внешнего механического поля [65, 68].

5.3. Влияние термообработки на физико-механические и релаксационные свойства модифицированных каучуком эпоксиполимеров

Процесс выделения каучука в самостоятельную фазу в существенной степени определяется термодинамическим сродством между каучуком и ЭО [1, 21]. При этом большое значение имеют активность От, вязкость системы и другие факторы. Более того, можно предположить, что воздействие повышенных температур, приводящих к усилению молекулярной подвижности в системе и уменьшению ее вязкости, также должно вносить определенный вклад в процесс разделения фаз. В связи с этим нами было изучено влияние термической обработки на структуру и физико-механические свойства ЭКК.

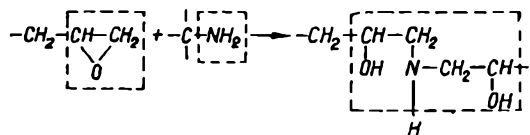
Рассмотрим прежде всего, каким образом сказывается термическая обработка на фазовом разделении в ЭКК [69]. Установлено, что в случае ЭП, модифицированных каучуком СКД-КТР (акрилонитрильный компонент отсутствует), для которых уже при комнатной температуре в процессе отверждения достигается высокая степень разделения фаз, прогрев образцов не приводит к значительным изменениям в их структуре. Об этом свидетельствует тот факт, что положение и интенсивность максимума $\text{tg } \delta$ при 208 К, характеризующего каучуковую фазу, мало изменяются после термообработки. Вместе с тем для эпоксидов, модифицированных акрилонитрильным каучуком СКН-30, у которых в процессе отверждения при комнатной температуре наблюдается весьма слабое фазовое деление (максимумы, соответствующие каучуковой и эпоксидной фазам, по мере роста содержания каучука постепенно сближаются и, наконец, при количестве последнего выше 30 мас. ч. практически сливаются, что свидетельствует о гомогенизации системы), прогрев способствует существенному улучшению разделения фаз.

Модификация ЭП каучуками, как видно из данных, представленных в табл. 5.2, позволяет значительно снизить уровень внутренних напряжений, возникающих как при усадке композиции в процессе ее отверждения, так и при понижении температуры испытания. Применение термообработки дает возможность в еще большей мере уменьшить величину $\sigma_{\text{ост}}$ (это обстоятельство открывает перспективы получения с помощью термообработки материалов на основе ЭП, успешно работающих при низких температурах). При этом основная причина снижения показателя $\sigma_{\text{ост}}$ в результате прогрева эпоксикаучуковых полимеров состоит в резком увеличении скорости релаксационных процессов, протекающих в эпоксидной матрице [69]. По-видимому, последнее обусловлено тем, что дополнительные поперечные шивки, образующиеся в ЭП при термообработке, препятствуют плотной упаковке подвижных элементов макромолекулярной цепи, снижая тем самым эффективность ММВ. Плотность упаковки макромолекул характеризуется коэффициентом упаковки

$$K = \frac{N_A \Sigma \Delta V_l d}{M},$$

где $\Sigma \Delta V_l$ — вандерваальсовский объем звена полимера; d — плотность; M — молекулярная масса звена полимера.

При отверждении эпоксидных смол аминными От происходит изменение вандерваальсовского объема, причем оно затрагивает только те фрагменты, которые непосредственно участвуют в реакции отверждения:



Вандерваальсовский объем исходных фрагментов ЭС и От, обведенных пунктиром, составляет $82,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^{-3}$. Вандерваальсовский объем образующихся после отверждения фрагментов, выделенных пунк-

Т а б л и ц а 5.2. Влияние термообработки на свойства ЭП, модифицированных жидкими каучуками

Марка каучука	С, мас. ч.	ρ , кг/м ³	$\sigma_{\text{ост}}$ (МПа) при T, К		σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, ГПа	T _c , К	
			293	213					
СКД	0	1223 *	2,0	6,8	75,5	5,3	2,02	329	
		1200	1,2	5,3	69,0	6,5	2,10	333	
	10	—	0,8	6,9	48,2	12,3	14,2	335	
			0,7	4,6	48,9	11,4	1,48	341	
	20	—	1185	0,4	4,8	37,3	20,5	0,92	331
			1168	0,4	2,4	39,2	19,8	1,03	338
30	—	—	0,3	1,6	25,1	35,2	0,46	325	
			0,3	1,4	26,0	32,1	0,61	330	
СКН-10	20	1173	0,4	7,5	31,4	21,5	0,89	332	
		1161	0,4	6,7	39,8	18,7	1,02	338	
СКН-30	20	1190	0,3	6,2	22,5	18,2	0,71	318	
		1180	0,3	4,8	34,8	16,8	0,91	327	

* В числителе — значения для исходных, в знаменателе — для термообработанных образцов.

тиром, составляет $87,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^{-3}$. Следовательно, процесс отверждения способствует увеличению коэффициента упаковки при прочих равных условиях. Однако, поскольку в нашем случае речь идет о небольшом доотверждении вследствие термообработки, этим изменением вандерваальсовского объема можно пренебречь, тогда основной вклад в коэффициент упаковки вносит плотность, которая, согласно данным табл. 5.2, меняется существенно. О более рыхлой упаковке эпоксидной матрицы термообработанных композиций свидетельствует также большая деформационная способность прогретого образца по сравнению с исходным в случае немодифицированного полимера. Меньшая плотность упаковки и обеспечивает большую свободу конформационных перестроек, ответственных за релаксационные процессы.

В заключение отметим, что прогрев ЭКК способствует (см. табл. 5.2) увеличению их модуля упругости, прочности при растяжении и теплоустойчивости (особенно рельефно это повышение проявляется для композиций с малой степенью разделения фаз).

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что термическая обработка модифицированных жидкими каучуками ЭП позволяет улучшить степень фазового деления и обусловленный ею комплекс физико-механических свойств.

5.4. Исследование ползучести эпоксидно-каучуковых полимерных композиций

На практике многие материалы, в том числе ЭП, работают в условиях развития ползучести (при постоянных или переменных нагрузках и температурах) и потеря их работоспособности может наступить не только вследствие разрушения, но и в результате недопустимого изменения формы и размеров. Поэтому исследование ползучести представляет значительный интерес, поскольку позволяет выявить границы напряжений, температур и длительностей процесса, при которых деформация в полимерном теле не превышает заданную величину [70—72]. Исследование ползучести исходных и модифицированных каучуком ЭП проводили при всех возможных уровнях механического напряжения (до разрушения образцов) в температурном диапазоне 293—363 К [73—75]. На рис. 5.8 в качестве примера представлены кривые ползучести для исходных и модифицированных разным количеством каучука СКД-КТР ЭП на основе смолы ЭД-20, снятые при комнатной и повышенных температурах. Видно, что увеличение содержания каучука, макромолекулы которого обладают повышенной гибкостью, приводит к закономерному возрастанию деформативности системы. Большая склонность к ползучести у ЭКК особенно наглядно проявляется при нагрузках, близких к пределу прочности при растяжении.

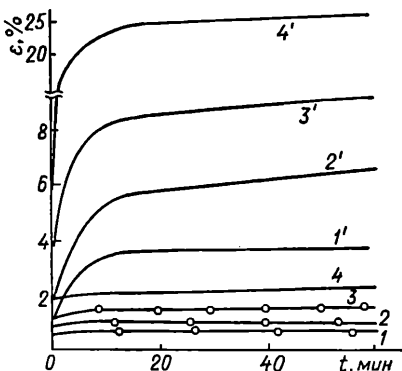


Рис. 5.8. Кривые ползучести, полученные при 298 (1—4) и 333 К (1'—4'), для исходного (1, 1') и модифицированного 10 (2, 2'), 20 (3, 3') и 30 мас. ч. (4, 4') каучука СКД-КТР ЭП ЭД-20. Приложенное напряжение 10 МПа

Вместе с тем, как видно из рис. 5.9, в релаксационном поведении образцов на основе ДГР имеется ряд особенностей. В этом случае введение небольших (10 мас. ч.) добавок каучука не приводит к увеличению деформативности системы при комнатной температуре по сравнению с немодифицированными полимерами, а при повышенной температуре даже несколько замедляет процесс ползучести (рис. 5.9, б, кривая 2).

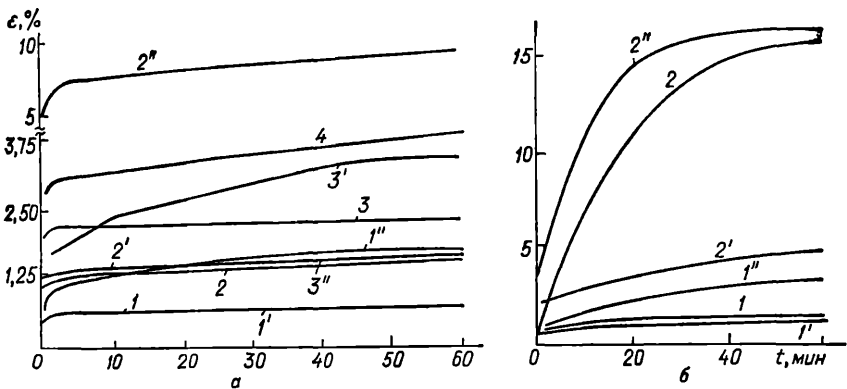


Рис. 5.9. Кривые ползучести ЭП на основе исходного (1—4) олигомера УП-637 и модифицированного 10 (1'—3') и 30 мас. ч. (1'', 2'') каучука СКД-КТР, полученные при 298 (а) и 323 К (б). Приложенное напряжение:

1, 1', 1'' — 10; 2, 2', 2'' — 20; 3, 3' — 30; 4 — 40; б: 1, 1', 1'' — б; 2, 2', 2'' — 10 МПа

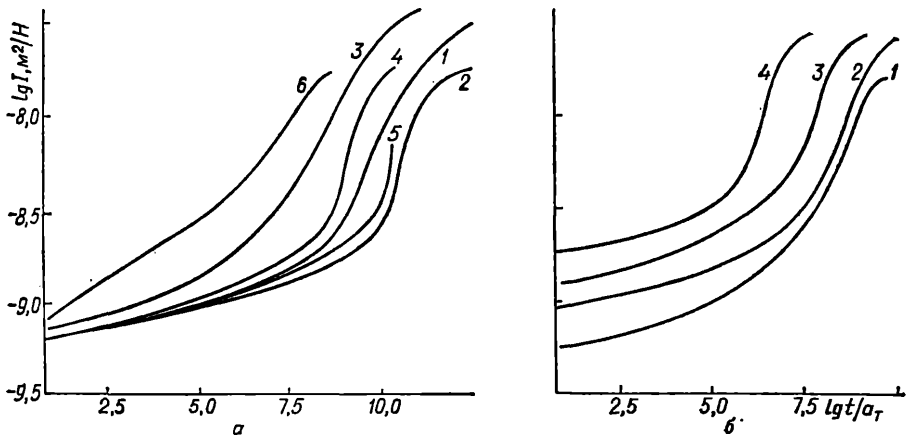


Рис. 5.10. Обобщенные кривые податливости для образцов на основе олигомеров УП-637 (а) и ЭД-20 (б) при содержании каучука СКД-КТР:

1, 4 — 0; 2, 5 — 10; 3, 6 — 30 мас. ч. (приложенное напряжение 5 (1—3) и 10 МПа (4—6)); б: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30 мас. ч. (приложенное напряжение 10 МПа)

Результаты исследования ползучести, полученные при разных температурах испытания и нагрузках, были обобщены с привлечением принципа температурно-временной эквивалентности [76] путем сдвига вдоль оси логарифма времени кривых податливости, также построенных в логарифмических координатах (рис. 5.10). Температура приведения была выбрана равной 298 К. Отчетливо видно, что, хотя наибольший временной диапазон работоспособности в условиях ползучести имеет немодифицированный полимер, сужение этой области при введении каучука довольно незначительно. Таким образом, на основе модифицированных каучуком ЭП (учитывая их высокую ударпрочность) возможно получение конструкционных материалов, работо-

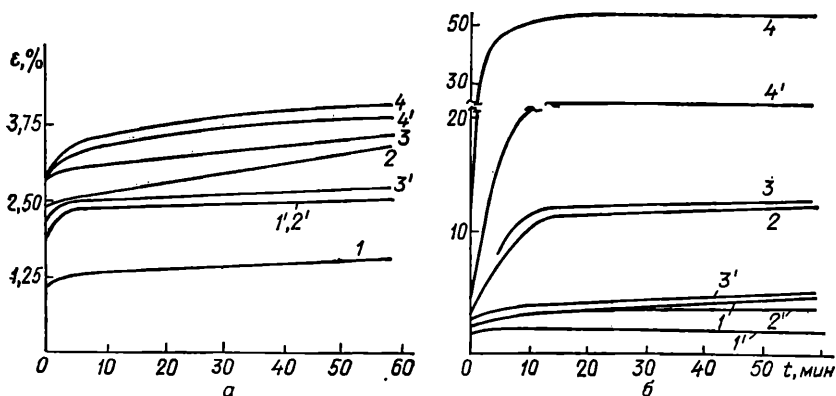


Рис. 5.11. Кривые ползучести для немодифицированного (1, 1') и модифицированного 20 мас. ч. каучуков СКД (2, 2'), СКН-10 (3, 3') и СКН-30 (4, 4') ЭП, снятые при 298 (а) и 333 К (б):

1—4 — исходные; 1'—4' — прогретые образцы.
Приложенное напряжение 10 МПа

способных в условиях одновременного воздействия ударных и статических нагрузок.

Рассмотрим влияние на ползучесть полярности акрилонитрильных каучуков и термообработки. Из серий кривых ползучести (рис. 5.11),

Т а б л и ц а 5.3. Свойства пленочных образцов полимеров, модифицированных различными каучуками

Марка каучука	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	T_c , К	M_c , кг/кмоль	ρ , кг/м ³
Без каучука	57,0 *	5,8	1,45	345	950	1173
	58,9	10,4	1,35	367	513	1161
СКД **	35,4	32,0	0,99	341	1100	1142
	39,4	22,2	1,02	355	550	1132
СКН-10	33,5	23,5	0,99	339	1180	1138
	41,3	22,1	1,34	348	595	1127
СКН-30	23,3	10,8	0,66	320	1180	1147
	39,6	18,6	1,01	336	650	1137

* В числителе указаны значения образцов, отвержденных при 295, в знаменателе — при 393 К.

** Содержание каучука составляет 20 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭО.

полученных для исходного и модифицированного полимеров, следует, что введение каучука приводит к повышению деформативности тем большему, чем выше содержание акрилонитрила в модификаторе. Более отчетливо указанные закономерности проявляются при повышенной температуре. Прогрев образцов способствует замедлению процесса ползучести модифицированных полимеров. Вместе с тем для немодифицированных полимеров уменьшение ползучести наблюдается только при повышенных температурах, близких к T_c . При комнатной темпе-

ратуре термообработанный образец обнаруживает большую склонность к ползучести по сравнению с непрогретым. Прогрев немодифицированного полимера, хотя и способствует повышению его теплостойкости (табл. 5.3) за счет увеличения степени поперечного сшивания, приводит вместе с тем к снижению плотности и модуля упругости (которым определяется деформация ползучести в момент приложения нагрузки).

Подобное снижение модуля в стеклообразном состоянии с увеличением степени сшивания для ЭП авторы [77, 78] объяснили тем, что

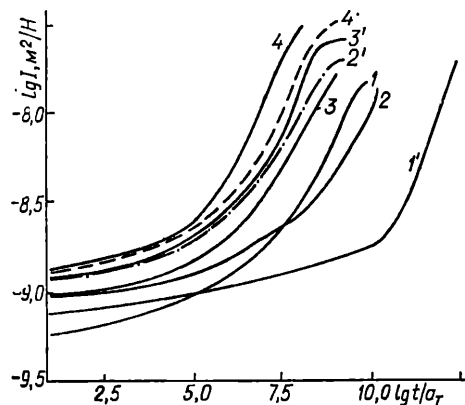


Рис. 5.12. Обобщенные кривые податливости немодифицированных (1, 1') и модифицированных 20 мас. ч. каучуков СКД (2, 2'), СКН-10 (3, 3') и СКН-30 (4, 4') ЭП на основе смолы ЭД-20:

1—4 — исходные; 1'—4' — прогретые образцы. От — бисимидазолин УП-0639. Приложенное напряжение 10 МПа

поперечные шивки препятствуют плотной упаковке подвижных элементов соседних цепей при стекловании, снижая тем самым эффективность ММВ. При температурах, близких к T_c , когда кинетические элементы имеют значительно большую подвижность, поперечные шивки препятствуют движению соседних цепей. Этим и объясняется снижение деформации ползучести при повышенных температурах для прогретых образцов, имеющих большую частоту пространственной сетки, образованной химическими шивками.

Результат обобщения экспериментальных данных исследования ползучести ЭП, модифицированных каучуками разной полярности, с помощью принципа температурно-временной аналогии представлен на рис. 5.12.

Таким образом, результаты исследования ползучести ЭКК показывают, что изменением количества и полярности жидких карбоксилатных каучуков, химической природы отверждающих агентов, а также применением термообработки можно достаточно эффективно регулировать величину и скорость ползучести. При введении оптимального количества модификатора (учитывая высокую ударпрочность эпокси-каучуковых полимеров) возможно получение конструкционных материалов, способных успешно работать в условиях одновременного воздействия ударных и статических нагрузок.

5.5. Адгезионные свойства эпоксидно-каучуковых полимерных композиций

В настоящее время эффект увеличения адгезионной прочности введением в ЭО жидких карбоксилатных каучуков, представляющих собой сополимеры олигобутадиена с акрилонитрилом, хорошо известен [42, 79—87]. Тем не менее влияние ряда факторов (условия совмещения ЭО с каучуком, полярность модификатора, химическая природа,

количество отверждающего агента и др.) на адгезионные свойства ЭКК исследовано явно недостаточно, а имеющиеся данные зачастую весьма противоречивы. Так, согласно [43], заметное повышение адгезионной прочности наблюдается при смешении ЭО с каучуком уже при комнатной температуре, тогда как по данным [63] эффект упрочнения имеет место только при совмещении по режиму 423 К/2 ч. В работе [1] рекомендуется температура 323—353 К. Даже количество модификатора, обеспечивающее оптимум адгезионных свойств, по данным разных авторов не согласуется. В частности, авторам [63] для этого необходимо 10—15, тогда как в соответствии с [42] достаточно 1—5 мас. ч. каучука.

Результаты исследования влияния режимов совмещения ЭО с ОБК на прочность при сдвиге приведены ниже [88]:

Температура совмещения, К	293	323	353	393	393	413
Время, ч	0,1	6	6	6	6	2
Прочность при сдвиге (МПа) при температурах						
293 К	16,0	16,8	24,2	27,2	30,6	30,3
353 К	13,8	13,9	15,2	14,8	15,9	15,2
Температура совмещения, К	413	433	433	453	473	
Время, ч	6	1	2	4	2	
Прочность при сдвиге (МПа) при температурах						
293 К	32,0	32,1	32,3	32,0	30,0	
353 К	17,1	17,3	18,0	18,0	18,0	

Видно, что модифицирующий эффект начинает проявляться только при температуре совмещения 353 К и наиболее отчетливо выражен при 393 К и выше, т. е. при температурах интенсивного протекания реакции этерификации за счет взаимодействия ЭГ ЭО с карбоксильными группами ОБК. Это позволяет заключить, что подобно тому, как установлено для предельных механических свойств, и в случае адгезионной прочности для обеспечения наибольшего модифицирующего эффекта необходимо предварительно осуществить химическое связывание молекул ЭО с каучуком, а затем уже проводить отверждение продукта сополимеризации. В связи с этим в дальнейшем мы исследовали продукты ПРЭ, проводимой при 433 К в течение 2 ч [89—91].

Зависимость адгезионной прочности при сдвиге τ_b от содержания каучука (рис. 5.13) имеет экстремальный характер, причем максимальным значениям адгезионной прочности (для всех исследованных От) соответствует диапазон концентраций ОБК 15—20 мас. ч. на 100 мас. ч. модифицированного олигомера. Следует отметить следующее обстоятельство. Если для исходного (немодифицированного) ЭО величина τ_b существенно зависит от типа отверждающего агента (для композиций, отвержденных УП-0639 и ПО-300, этот показатель в два раза выше по сравнению с отвержденными ПЭПА и УП-583), то для модифицированных олигомеров, особенно в области концентраций ОБК, соответствующих максимальным значениям τ_b , подобная зависимость нивелируется (различие не превышает 15 %). Очевидно, последнее об-

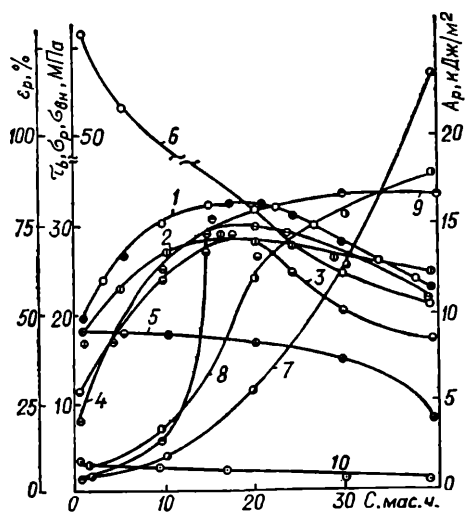


Рис. 5.13. Зависимость τ_c (1—5), σ_p (6), ϵ_p (7), A_p (8, 9) и $\sigma_{вн}$ (10) от концентрации C каучука в ЭО, отвержденных УП-6639 (1, 5—8, 10), ПО-300 (2), УП-583 (3) и ПЭПА (4, 9):

1—4, 6—10 — образцы полимеров с ПРЭ; 5 — с механическим смешением

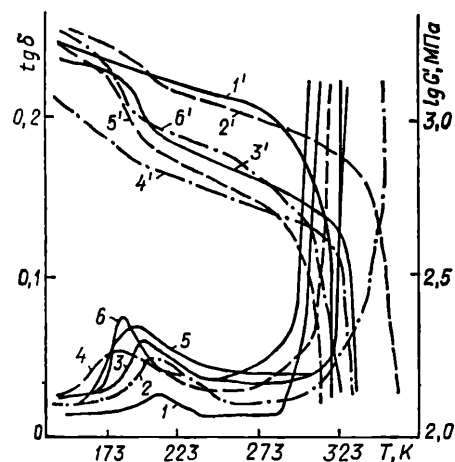


Рис. 5.14. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—6) и $\lg G'$ (1'—6') для исходного (1, 1', 2, 2') и модифицированного 20 мас. ч. ОБК (3—6, 3'—6') ЭО, отвержденных ПО-300 (1, 1', 4, 4'), УП-0639 (2, 2', 3, 3'), УП-583 (5, 5') и ПЭПА (6, 6').

температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ для исследуемых нами композиций (рис. 5.14) хорошо видно, что T_c каучуковой фазы, определяемая положением низкотемпературного перехода, мало зависит от типа От

стоятельство имеет немаловажное практическое значение, поскольку открывает возможность обеспечения высокой адгезионной прочности при использовании наименее дефицитных и дорогих От.

Интересно, что при малых добавках ОБК когезионная и адгезионная прочности изменяются противоположным образом. При этом довольно ошутимое различие между ними (почти 40 МПа) не может быть обусловлено внутренними напряжениями [92], возникающими в процессе отверждения ЭО, ввиду их незначительности. Вместе с тем сопоставление концентрационных зависимостей параметров τ_c и A_p пленок клеевых композиций позволяет предположить существование определенной корреляции между ними (отметим, что рост параметра A_p с увеличением содержания ОБК происходит за счет резкого возрастания деформативности системы, даже несмотря на некоторое уменьшение показателя σ_p). Ранее [67] при исследовании ударпрочности ЭКК было установлено, что высокая работа разрушения их связана с образованием в процессе гелеобразования дисперсной каучуковой фазы, способной рассеивать энергию за счет пластической деформации. При этом существенно, чтобы температура стеклования эластомерной фазы была значительно ниже температуры испытаний, т. е. чтобы в условиях испытаний каучук находился в высокоэластическом состоянии. Важен также объем каучуковой фазы. При анализе

и лежит существенно ниже (около 193 К) комнатной температуры, при которой производилось определение показателей τ_b и A_p . Объем каучуковой фазы, мерой которого может служить площадь под максимумом низкотемпературного перехода, также мало зависит от природы отверждающего агента. Все это, по-видимому, и обуславливает близкие значения адгезионной прочности ЭО в сочетании с разными От.

Исследование влияния содержания отверждающих агентов на адгезионную прочность показывает (рис. 5.15), что если для немодифицированных полимеров τ_b монотонно растет с увеличением их количества, то для модифицированных наблюдается образование максимума при стехиометрической концентрации. Отличительной особен-

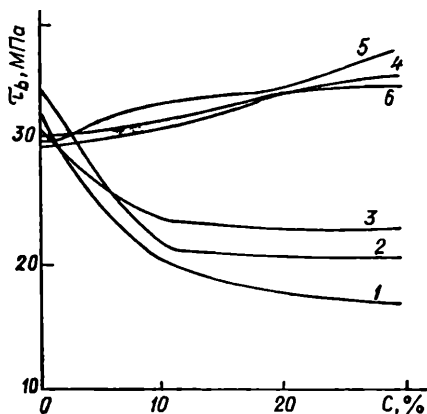
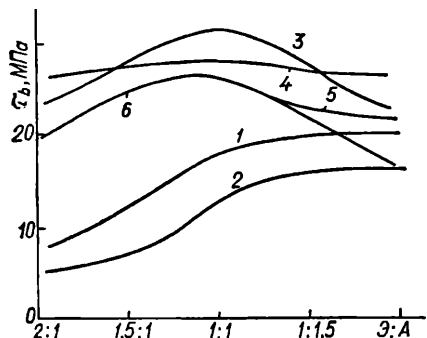


Рис. 5.15. Зависимость адгезионной прочности от соотношения эпоксидных (Э) и аминных (А) групп в композициях на основе исходного (1, 2) и модифицированного 20 мас. ч. ОБК (3—6) ЭО. Отвердители:

1, 3 — УП-0639; 2, 5 — УП-583; 4 — ПО-300; 6 — ПЭПА

Рис. 5.16. Зависимость τ_b от содержания C акрилонитрила в каучуках. Композиции получены отверждением по режимам, К/ч:

1 — 293/168; 2 — 333/24; 3 — 353/24; 4 — 373/16; 5 — 393/10; 6 — 413/8

ностью модифицированных ОБК ЭП является существенно меньшая, чем у исходных, чувствительность к содержанию От (особенно в области малых концентраций). Это дает возможность регулировать изменением количества отверждающего агента ряд технологических свойств (в частности, вязкость и жизнеспособность), не опасаясь существенного снижения адгезионной прочности. Отметим, что и температурный диапазон работоспособности клеевых соединений практически не зависит от типа От.

Рассмотрим теперь влияние содержания акрилонитрила в каучуке и температуры отверждения $T_{отв}$ на адгезионные характеристики [91]. Исследования, проведенные для олигомера ЭД-20, содержащего 20 мас. ч. каучука соответствующей полярности, показывают (рис. 5.16), что величина τ_b существенно зависит как от полярности модификатора, так и от $T_{отв}$. При этом зависимость τ_b от содержания акрилонитрила в каучуке наиболее ярко проявляется при сравнительно низких (до 353 К) $T_{отв}$. Величина τ_b для каучуков, содержащих акрилонитрил, достаточно медленно растет с повышением температу-

ры от 293 до 353 К, после чего в весьма узком диапазоне $T_{отв}$ (353—373 К) наблюдается скачкообразный рост адгезионной прочности. При $T_{отв} > 373$ К параметр τ_b практически не изменяется с повышением $T_{отв}$. Следует отметить, что рост τ_b в области $353 < T_{отв} < 373$ К пропорционален содержанию акрилонитрила. Вместе с тем для ЭО, модифицированных ОБК СКД, показатель τ_b крайне незначительно увеличивается при повышении $T_{отв}$ от 293 до 333 К, а затем даже несколько убывает с ростом $T_{отв}$.

Чтобы выяснить причину подобной зависимости адгезионной прочности от $T_{отв}$ и содержания акрилонитрила в модификаторе, было исследовано влияние указанных факторов на физико-механические свойства ЭКК (табл. 5.4).

Т а б л и ц а 5.4. Физико-механические свойства эпоксидно-каучуковых полимеров

Параметр	Марка каучука *			
	СКД	СКН-10	СКН-20	СКН-30
σ_p , МПа	34,4/39,4 **	33,8/41,3	30,0/40,8	23,3/39,6
ϵ_p , %	32,0/22,2	23,5/22,1	18,9/18,7	10,8/18,6
E , МПа	990/1020	990/1340	850/1150	660/1010
$\sigma_{ост}$, МПа	0,5/2,5	0,5/3,3	0,3/2,4	0,3/1,7
A_p , кДж/м ²	102,4/80,1	70,5/80,6	56,3/78,1	21,5/66,3
T_c , К	341/355	339/348	331/345	320/336

* Содержание каучука 20 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭО ЭД-20.

** В числителе даны значения для образцов, полученных отверждением по режиму 293 К/168 ч, в знаменателе — 393 К/10 ч.

Видно, что все представленные параметры для композиций, отвержденных при 293 К, монотонно убывают с повышением полярности каучука. Увеличение $T_{отв}$ приводит к росту показателей σ_p , E , $\sigma_{ост}$ и T_c , причем тем большему (по сравнению с соответствующей композицией холодного отверждения), чем выше содержание акрилонитрила в модификаторе. Вследствие этого зависимость указанных параметров от концентрации акрилонитрила в значительной мере нивелируется. Подобная тенденция наблюдается и для характеристик ϵ_p и A_p . При этом в случае полимеров, модифицированных каучуками с содержанием акрилонитрила не более 20 %, значения ϵ_p для термообработанных образцов ниже, чем для пленок, полученных без подвода тепла (разница тем больше, чем меньше полярность каучука). Для эпоксидов, модифицированных эластомером СКН-30, значения ϵ_p , наоборот, выше у образца, полученного при $T_{отв}$, равной 393 К.

Детальный анализ зависимости параметров τ_b и A_p от содержания акрилонитрила в каучуке позволяет выявить наличие определенной корреляции между ними. Действительно, подобно τ_b показатель A_p весьма быстро убывает в случае композиций с $T_{отв} = 293$ К по мере увеличения полярности модификатора. Отверждение при $T_{отв} = 393$ К вызывает увеличение A_p в тем большей мере, чем выше концентрация акрилонитрила в каучуке. Наконец, для ЭП, модифицированных оли-

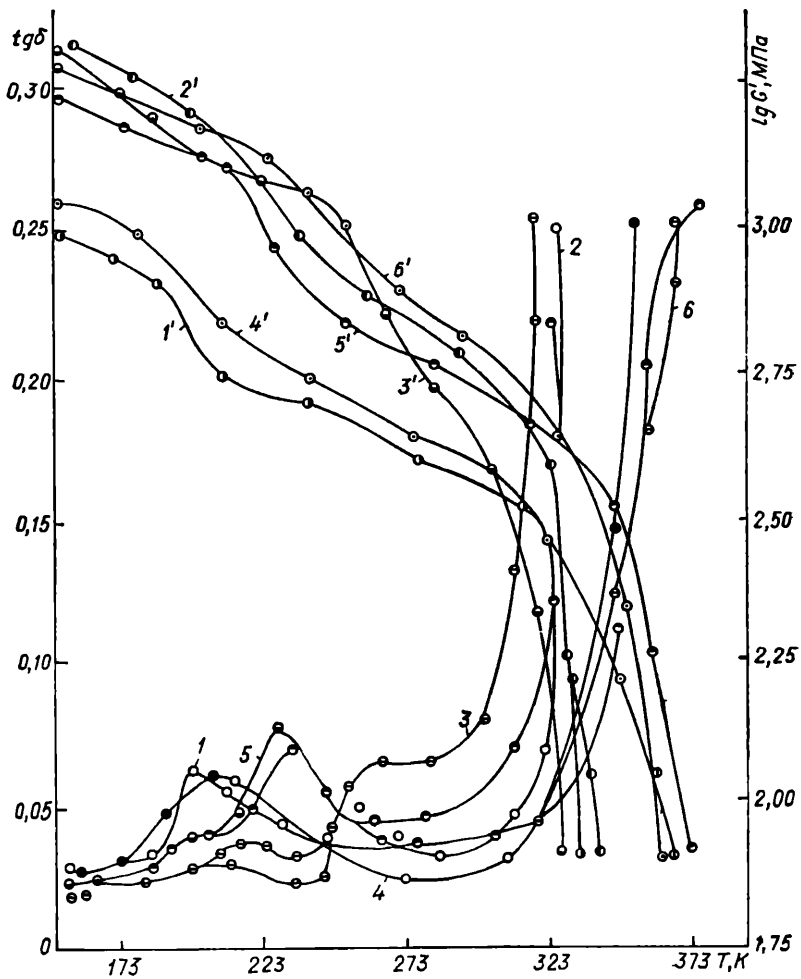


Рис. 5.17. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1–6) и $\lg G'$ (1'–6') для образцов, модифицированных каучуками СКД (1, 1', 4, 4'), СКН-14 (2, 2', 5, 5') и СКН-30 (3, 3', 6, 6'). $T_{\text{отв}}$ равна 293 (1–3, 1'–3') и 393 К (4–6, 4'–6')

гобутадиеном СКД, повышение $T_{\text{отв}}$ приводит к уменьшению как адгезионной прочности, так и работы разрушения материала.

Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и динамического модуля сдвига G' показывают (рис. 5.17), что все изученные композиции представляют собой двухфазные системы. При этом степень фазового деления каучукового и эпоксидного компонентов существенно зависит от полярности модификатора и $T_{\text{отв}}$. Так, в случае образцов, содержащих каучуки СКД и СКН-14, повышение $T_{\text{отв}}$ практически не приводит к изменению характера температурных зависимостей динамических механических характеристик. Положение и интенсивность низкотемпературных переходов, соответствующих каучуковой фазе (при 203

и 228 К для каучуков СКД и СКН-14), практически не изменяются при увеличении $T_{отв}$. Наблюдается лишь некоторое смещение α -перехода, обусловленного расстекловыванием эпоксидной матрицы, в сторону более высоких температур. Это свидетельствует о довольно высокой степени разделения фаз в данных системах. Вместе с тем для полимеров, содержащих в качестве модификатора каучук СКН-30, при увеличении $T_{отв}$ наряду с аналогичным смещением α -перехода (наиболее значительным по сравнению с другими типами эластомеров) происходят изменения в низкотемпературной области. Если для композиции, отвержденной при комнатной температуре, наблюдается наложение переходов, обусловленных расстекловыванием каучуковой и эпоксидной фаз, то при $T_{отв} = 393$ К эти переходы четко разрешаются, что доказывает достижение при повышенных $T_{отв}$ для данной системы лучшего фазового разделения. Указанное обстоятельство, по-видимому, и является основной причиной существенного улучшения комплекса ее механических и адгезионных свойств.

Отметим, что положение на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ переходов, связанных с расстекловыванием каучукового компонента соответствующей полярности, хорошо согласуется с его температурой стеклования, рассчитанной по формуле, предложенной в работе [93]: T_c [К] = $188 + 1,40$ (% акрилонитрила). Результаты расчета T_{c_p} и экспериментальные значения T_{c_s} , определенные по температуре начала подъема $\text{tg } \delta$ в низкотемпературной области, весьма близки (здесь в числителе даны значения для композиций, отвержденных при 293, в знаменателе — при 393 К):

Тип каучука	T_{c_p} , К	T_{c_s} , К
СКД-КТР	188	189/187
СКН-14КТР	208	215/213
СКН-30КТР	230	243/239

Отметим также, что небольшой максимум потерь, наблюдаемый для полимеров, содержащих каучук СКН-30, при температуре около 213 К, может быть связан с β -релаксацией эпоксидной матрицы.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают существенную зависимость физико-механических и адгезионных характеристик ЭКК от полярности каучука и температуры отверждения. Изменение концентрации и типа отверждающих агентов значительно сказывается на адгезионной прочности модифицированных полимеров. Эти обстоятельства необходимо учитывать при разработке клеевых материалов и покрытий на основе данных систем.

Представляло интерес выявить связь между адгезионной прочностью ЭКК и термодинамической совместимостью их компонентов. Для этого методом обращенной газовой хроматографии были определены параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса ЭО УП-637 и От УП-0639 с жидкими каучуками различной полярности [94, 95]. Как следует из рис. 5.18, а, в случае системы смола — каучук увеличение полярности приводит к более устойчивым

смесям. Так, для системы УП-637 СКД-КТР компоненты несовместимы при всех составах бинарной смеси. При использовании каучука СКН-10КТР значение параметра термодинамического взаимодействия χ_{23}^* становится ниже, чем в случае СКД-КТР, что свидетельствует о лучшем сродстве этого модификатора с ЭО. При очень малых содержаниях (примерно до 3 мас. ч.) каучука компоненты термодинамически совместимы, поскольку значение χ_{23}^* в этом диапазоне меньше $(\chi_{23}^*)_{кр}$. Для каучука СКН-30КТР область термодинамической устойчивости расширяется со стороны малых количеств до 30 мас. ч. эластомера, кроме того, появляется такая же область в диапазоне больших содержаний модификатора ($C > 75$ мас. ч.). Отметим, что полученные ре-

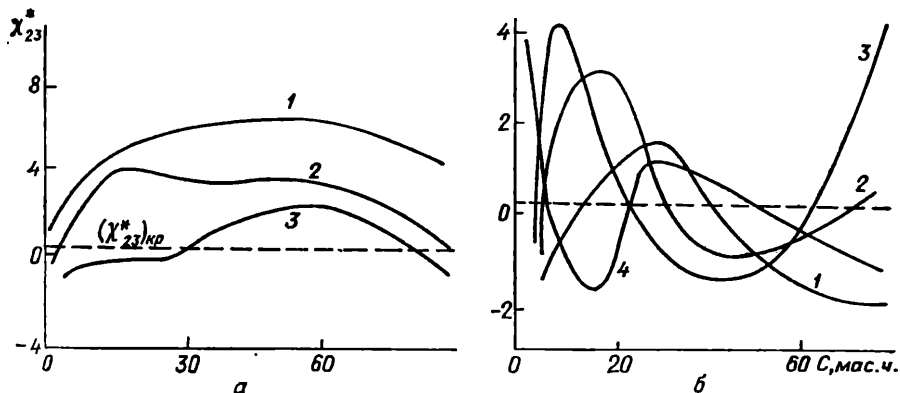


Рис. 5.18. Концентрационные зависимости параметра χ_{23}^* для бинарных смесей ЭО УП-637 (а) и От (б) УП-0639 (1—3), ПО-300 (4) с каучуками СКД (1, 4), СКН-10 (2) и СКН-30 (3) при температуре 298 К. Сорбат — бензол

зультаты хорошо согласуются с данными работы [36], где интерференционным микрометодом было изучено фазовое равновесие эпоксидных композиций на основе ДГР с карбоксилатными каучуками.

На рис. 5.18, б представлены концентрационные зависимости параметра χ_{23}^* для смесей От УП-0639 с каучуками (кривые 1—3). Видно, что эти зависимости имеют весьма сложный экстремальный характер. В области малых количеств модификатора компоненты совместимы, причем с увеличением полярности эластомера происходит сужение области гомогенного смешения. Так, при использовании СКД-КТР компоненты совместимы до 20 мас. ч. содержания каучука, тогда как в случае СКН-30КТР — лишь до 5 мас. ч. Максимумы χ_{23}^* , соответствующие областям, где компоненты несовместимы, с увеличением полярности каучука возрастают по абсолютной величине и смещаются в сторону меньших содержаний модификатора. После максимумов значения χ_{23}^* весьма быстро убывают, вследствие чего через небольшой диапазон количества каучука компоненты снова становятся термодинамически совместимы. В области очень больших количеств эластомера сродство между компонентами в значительной мере определяется

полярностью каучука: для СКД-КТР $\chi_{23}^{\bullet} < (\chi_{23}^{\bullet})_{кр}$, для СКН-ЮКТРА $\chi_{23}^{\bullet} \approx (\chi_{23}^{\bullet})_{кр}$, а для СКН-30КТР $\chi_{23}^{\bullet} > (\chi_{23}^{\bullet})_{кр}$.

Сопоставление концентрационных зависимостей адгезионной прочности (рис. 5.19) и параметра χ_{23}^{\bullet} позволяет заключить, что величина τ_b в существенно большей мере определяется наличием или отсутствием термодинамического средства модификатора с От, чем со смолой. Действительно, очень трудно установить какую-либо корреляцию между τ_b и χ_{23}^{\bullet} , измеренным для системы смола — модификатор. Если в случае каучука СКД-КТР характер кривых подобен: вначале с увеличением количества эластомера адгезионная прочность повышается и возрастает параметр χ_{23}^{\bullet} (т. е. ухудшается совместимость компонентов), а затем оба показателя убывают, то в случае СКН-30 подобная корреляция отсутствует. Адгезионная прочность имеет максимальное значение при содержании модификатора примерно 7 мас. ч., когда параметр термодинамического взаимодействия отрицателен, далее в широком диапазоне концентраций (10—30 мас. ч.), где τ_b монотонно убывает, а χ_{23}^{\bullet} остается практически неизменным,

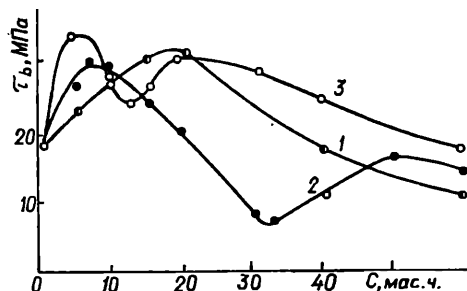


Рис. 5.19. Зависимость адгезионной прочности от содержания каучука для композиций на основе УП-637, модифицированной каучуками СКД-КТР (1) и СКН-30КТР (2), и ЭД-20, модифицированной СКД-КТР (3). Отвердители:

1, 2 — УП-0639; 3 — ПО-300

и наконец, при содержании эластомера, большем 30 мас. ч., величины τ_b и χ_{23}^{\bullet} изменяются симбатно, как это имеет место для каучука СКД-КТР.

Вместе с тем при сопоставлении концентрационных зависимостей τ_b и χ_{23}^{\bullet} для системы От — каучук обнаруживается отчетливая корреляция, а именно максимальным значениям адгезионной прочности отвечают композиции с содержанием модификатора и От, в точности соответствующим составам бинарных смесей, для которых параметр Флори — Хаггинса также максимален. В качестве еще одного примера [96] такой симбатности могут служить концентрационные зависимости τ_b для композиции на основе олигомера ЭД-20, модифицированного СКД-КТР, и От ПО-300 (рис. 5.19, кривая 4), а также параметра χ_{23}^{\bullet} для системы ПО-300 СКД-КТР (рис. 5.18, б, кривая 4). Полученные результаты дают основание предположить, что процесс выделения каучука в самостоятельную фазу (что и обеспечивает хорошие адгезионные характеристики) из эпоксидной матрицы в значительной степени определяется отсутствием термодинамического средства между молекулами каучука и От.

5.6. Динамическая прочность эпоксидно-каучуковых клеевых композиций в адгезионном соединении

Стандартные методы испытания клеевых соединений предусматривают определение адгезионной прочности при статической нагрузке или в кинетическом режиме нагружения, т. е. при приложении нагрузки с постоянной скоростью деформирования. На практике многие клеевые соединения работают при воздействии динамических нагрузок. В этих условиях их разрушение часто происходит при нагрузках, намного меньших статических. Такое поведение обусловлено тем, что процесс разрушения носит не силовой, а энергетический характер и часто от материала требуется не столько высокая прочность, сколько способность рассеивать энергию.

В настоящее время оценку ударной прочности клеевых композиций проводят в основном на блочных образцах, определяя показатель удельной ударной вязкости. Последний зависит, однако, от многих факторов, в том числе от формы образца и его размеров. Поэтому трудно ожидать хорошей корреляции значений ударной вязкости, полученных на блочных образцах, с ударной прочностью клеевых соединений, где и размеры полимерного образца (толщина клеевого слоя составляет примерно 100 мкм), и условия его формирования (под давлением, большая площадь контакта с твердой подложкой) совершенно отличны.

Проведенный нами комплекс теоретических и экспериментальных исследований позволил разработать метод испытания клеевых соединений на ударный сдвиг, моделирующий работу соединения в натурной конструкции, подвергающейся динамическим возмущениям, для случая нагружения клеевого слоя за счет деформации самой конструкции [97]. Метод заключается в том, что к боковой поверхности прямой призмы или цилиндра приклеивается жесткий металлический элемент с малой массой, призма (цилиндр) устанавливается одним торцом на жесткую опору, а по другому ее торцу наносится осевой удар, что создает сдвиговую нагрузку на клеевой слой до разрушения последнего за счет равномерной по сечению осевой динамической деформации призмы (цилиндра). Причем по торцу призмы наносится ряд ударов с последовательно возрастающей энергией до отскока жесткого элемента. Таким образом, в материале призмы возникает плоская волна осевых напряжений, создающая однородное поле осевых динамических деформаций, нагружающих клеевой слой подобно полю деформаций в натурной конструкции, подвергнутой динамическому возмущению.

В такой конструкции градиенты полей напряжений и деформаций малы, а поля близки к однородным, так как собственные размеры конструкций намного больше поверхности склейки. При этом не учитываются местные возмущения, вносимые самим элементом в поля напряжений в образце и конструкции, поскольку они считаются в обоих случаях приближенно равноценными.

При испытании разработанным методом массу жесткого элемента необходимо выбирать достаточно малой, так, чтобы ее собственная инерция не нагружала клеевой слой, т. е. масса элемента должна быть

ограничена соотношением $Ma \ll \tau_b F$, где M — масса элемента; a — ускорение, полученное им при ударе; F — площадь склейки.

Жесткость элемента выбирается такой, чтобы его деформация при ударе была пренебрежимо мала по сравнению с деформацией призмы, что достигается соблюдением соотношений при выборе его материала и толщины: $E_n \geq E_{пр}$; $h_n \gg h_{кл}$, где E_n и $E_{пр}$ — модули упругости материалов элемента и призмы; h_n и $h_{кл}$ — толщины накладки и клеевого слоя.

За результат испытания принималась разрушающая высота сброса груза H , т. е. минимальная высота сброса, при которой происходит отскок элемента. С помощью описанного метода была исследована удар-

прочность ЭКК непосредственно в адгезионном соединении [98]. Как видно из представленных на



Рис. 5.20. Зависимость показателей ударного сдвига H (1—4), работы разрушения A_p (5, 6) и удельной ударной вязкости a (7) от содержания каучука C для композиций на основе ЭО ЭД-20 (1—3, 5—7) и УП-637 (4), отвержденных УП-0639 (1, 4, 5, 7), ПО-300 (2) и ПЭПА (3, 6)

Рис. 5.21. Концентрационные зависимости параметра χ_{23}^* для смеси каучука СКД-КТР с От УП-0639 (1), ПО-300 (2) и ПЭПА (3). Сорбат — бензол; температура 298 К

рис. 5.20 зависимостей, введение в ЭО модифицирующих добавок ОБК приводит к существенному росту показателя ударного сдвига H (кривые 1—4). Значение последнего зависит как от типа ЭО (кривые 1, 4), так и от химической природы отверждающего агента (кривые 1—3). Столь различное поведение ЭКК с разными От можно объяснить на основе представлений об определяющем влиянии на величину ударопрочности объемной доли каучуковой фазы (частицы каучука с инклюзией ЭО) и степени фазового разделения [21]. Что касается первой, то она должна расти с увеличением содержания каучука. На величину второй значительное влияние должно оказывать наличие или отсутствие термодинамического сродства между От и модификатором. Отсутствие совместимости между данными компонентами системы, очевидно, способствует улучшению фазового разделения в процессе отверждения ЭКК и как следствие приводит к большей ударопрочности.

Исходя из изложенных соображений проанализируем более детально концентрационные зависимости H , полученные для разных От. В случае полиамида ПО-300 наблюдается почти линейный рост H с

количеством ОБК. Это можно объяснить тем, что увеличение объемного содержания каучуковой фазы с ростом количества ОБК в композиции происходит при хорошем фазовом разделении (параметр χ_{23}° (рис. 5.21, кривая 2) для системы ПО-300 СКД-КТР практически во всем исследованном диапазоне количеств выше критического значения, что означает отсутствие термодинамического сродства между компонентами). Для композиций, отвержденных бисимидазолином УП-0639, линейность наблюдается только при содержании ОБК до 25 мас. ч. на 100 мас. ч. модифицированного ЭО (см. рис. 5.20, кривая 1). Для системы УП-0639 СКД-КТР (рис. 5.21, кривая 1) это соответствует содержанию каучука, равному 40 мас. ч. Выше этого количества $\chi_{23}^{\circ} < (\chi_{23}^{\circ})_{кр}$, что приводит к ухудшению разделения фаз и как следствие — к замедлению скорости роста показателя H . Наконец, для композиций, отвержденных ПЭПА, участку резкого возрастания в диапазоне 5—10 мас. ч. ОБК (см. рис. 5.20, кривая 3) соответствует область содержаний каучука в системе ПЭПА : СКД-КТР 25—42 мас. ч. (рис. 5.21, кривая 3), в которой $\chi_{23}^{\circ} > (\chi_{23}^{\circ})_{кр}$. При больших количествах ОБК возможный рост H за счет увеличения объема каучуковой фазы компенсируется снижением его, обусловленным ухудшением разделения фаз. В результате при введении более 10 мас. ч. ОБК параметр H остается практически неизменным.

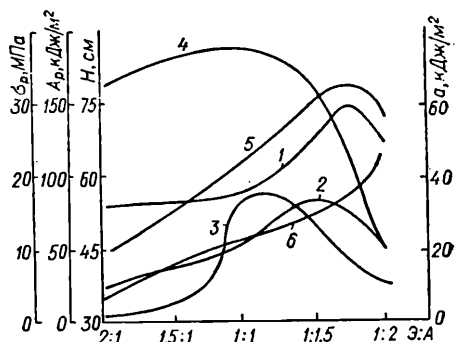


Рис. 5.22. Зависимость параметров H (1—3), σ_p (4), A_p (5), a (6) от соотношения A и эпоксидных (Э) групп в композициях на основе олигомеров ЭД-20 (1, 2, 4—6) и УП-637 (3). Отвердители: 1, 3, 4—6 — УП-0639; 2 — ПО-300

Результаты измерения ударпрочности в клеевом соединении хорошо коррелируют с данными по ударной вязкости блочных образцов (см. рис. 5.20, кривая 7) и работе разрушения A_p (кривые 5, 6) пленок исследуемых материалов. Причем в последнем случае степень корреляции очень высока. Практически полное соответствие между показателями H и A_p дает возможность предположить, что ударостойкость ЭКК в клеевом слое (конечно же, при принятом способе подготовки поверхности субстратов к склеиванию) определяется в первую очередь когезионной, а не адгезионной прочностью. Из корреляции H и A_p следует также, что процесс разрушения клеевого слоя носит не силовой, а энергетический характер.

В заключение рассмотрим влияние количества От на величину H (рис. 5.22). Видно (кривые 1—3), что в очень широком диапазоне с увеличением содержания отверждающего агента наблюдается монотонный рост H . При количествах, меньших стехиометрических, это обусловлено, очевидно, упрочнением полимера (кривая 4) за счет повышения степени поперечного сшивания ЭО. Дальнейший рост H можно

объяснить увеличением работы разрушения ЭКК (кривая 5) вследствие резкого возрастания ее деформативности из-за пластифицирующего действия избытка отверждающего агента. Наконец, при очень большом содержании От ($\Theta : A > 1 \quad 1,5$), когда прочность клеевой композиции становится весьма малой, H начинает понижаться. Отметим, что положение максимума на кривой зависимости H от количества От зависит как от типа ЭО (кривые 1, 3), так и от химической природы отверждающего агента (кривые 1, 2). И в данном случае обращает на себя внимание соответствие между параметрами H и A_p . Для показателей H и a (кривая 6) корреляция выражена хуже.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что модификация эпоксидных клеев олигобутадиеновым карбоксилатным каучуком позволяет существенно повысить ударную прочность адгезионных соединений. Помимо количества каучука на ударопрочность значительное влияние оказывают концентрация От и его термодинамическое средство с модификатором.

5.7. Регулирование свойств эпоксидно-каучуковых полимерных композиций с помощью поверхностно-активных веществ

ПАВ широко используются для регулирования свойств клеевых композиций. Введение их позволяет улучшить текучесть последних, смачиваемость ими субстрата, снизить внутренние напряжения [99—109]. Влияние ПАВ на деформационно-прочностные, релаксационные и адгезионные свойства ЭКК изучено в работе [110]. В качестве ПАВ были исследованы оксипропилированный эфир алкилфенола (ОП-10) и синтанол ДС-10, представляющий собой моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов.

Как следует из рис. 5.23 и 5.24, эффективность ПАВ в композиции определяется как его содержанием, так и рядом других факторов: химической природой От, состоянием поверхности субстрата (сухая или влажная), наличием модификатора. Для смолы, отвержденной ПЭПА, τ_b монотонно возрастает во всем исследованном диапазоне с увеличением количества ПАВ, причем особенно рельефно эффект упрочнения проявляется в области малых добавок (до 6 мас. ч.). Вместе с тем при отверждении аминофенолом УП-583Т концентрационная зависимость адгезионной прочности имеет более сложный характер: в диапазоне малых количеств ПАВ τ_b уменьшается, затем начинает возрастать с образованием максимума примерно при 6 мас. ч., после чего опять убывает, наконец, при $C > 8$ мас. ч. сдвиговая прочность монотонно нарастает. Отметим, что достигаемый в этом случае уровень адгезионной прочности при больших количествах ПАВ приблизительно такой же, как и при отверждении ПЭПА, однако по сравнению с композицией, не содержащей ПАВ, эффект упрочнения выражен значительно меньше. Автор [111], наблюдавший сходную картину, объяснил сложный характер концентрационной зависимости τ_b наложением несимбатных изменений под действием ПАВ ряда параметров системы,

таких как внутренние напряжения, свободная поверхностная энергия, структура полимера.

Для ЭКК, отверждаемых аминофенолом, в области малых количеств ход кривых такой же, как и для немодифицированных эпоксидов, однако при больших ($C > 8$ мас. ч.) содержаниях ПАВ наблюдается не увеличение, а снижение τ_b . Вследствие этого при $C > 17$ мас. ч. значения сдвиговой прочности для модифицированных композиций становятся близкими (в случае ОП-10) или даже меньшими (при введении ДС-10), чем для исходных эпоксидов, тогда как в области малых добавок ПАВ они разнятся почти в два раза (в пользу первых). Что касается ЭКК, отвержденных ПЭПА, то в этом случае в очень широком

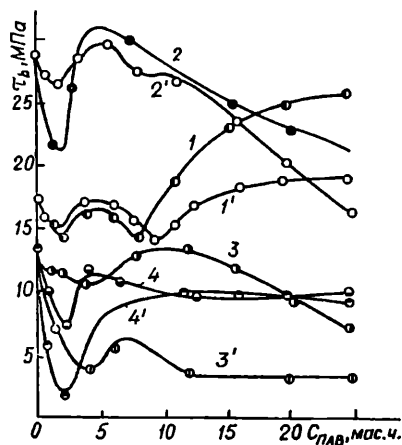
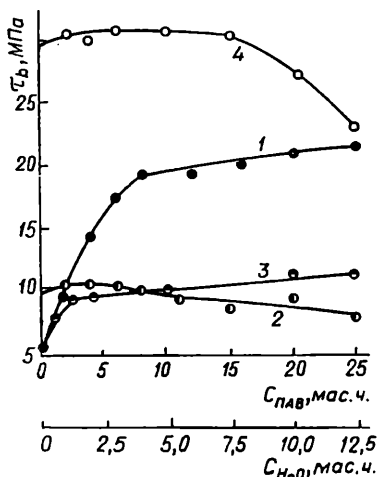


Рис. 5.23. Зависимость τ_b от содержания ПАВ ДС-10 (1, 2, 4) и воды (3) в эпоксидном (1—3) и эпоксидно-каучуковом (4) полимерах, отвержденных ПЭПА. Поверхность субстратов сухая (1, 3, 4) и влажная (2)

Рис. 5.24. Зависимость τ_b от содержания ДС-10 (1—4) и ОП-10 (1'—4') для эпоксидного (1, 1', 3, 3') и эпоксидно-каучукового (2, 2', 4, 4') полимеров, отвержденных УП-583Т. Поверхность субстратов сухая (1, 1', 2, 2') и влажная (3, 3', 4, 4')

диапазоне количеств параметр τ_b мало чувствителен к содержанию ПАВ, а при $C > 15$ мас. ч. он начинает убывать. Следует отметить, что изложенное выше относится к результатам, полученным для образцов с сухой поверхностью.

При анализе концентрационных зависимостей адгезионной прочности клеевых соединений влажных субстратов (создавались погружением образцов в воду и последующим встряхиванием их) следует обратить внимание на такие экспериментальные факты. Во-первых, добавка ПАВ, хотя и сказывается на адгезионной прочности (зависимость τ_b носит экстремальный характер), однако практически не способствует ее увеличению, что весьма неожиданно, учитывая результаты исследований других авторов [99, 111]. Во-вторых, ход кривых и получаемые значения τ_b для исходной и модифицированной каучуком смолы примерно одинаковы. Наконец, в-третьих, если для систем,

отвержденных аминифенолом УП-583Т, τ_b в случае сухих поверхностей субстратов всегда выше, чем влажных, то при использовании ПЭПА в области малых количеств ПАВ (до 2—2,5 мас. ч.) наблюдается обратная картина. Так как этот эффект проявляется и в случае отсутствия поверхностно-активной добавки, то естественно допустить, что причиной, ответственной за него, служит вода, сорбированная с поверхности влажного субстрата на стадии нанесения клея.

Чтобы подтвердить это предположение, нами была изучена зависимость адгезионной прочности и ряда других параметров от количества введенной в ЭО воды. Как видно (рис. 5.23, кривая 3), по мере увеличения содержания воды в отверждаемой системе τ_b монотонно возрастает, причем наиболее быстро в диапазоне 0—2 мас. ч. Одно из

Т а б л и ц а 5.5.^а Влияние воды на свойства ЭП, отвержденного ПЭПА

Содержание воды в полимере, мас. ч.	$\sigma_{вн}$ (МПа) при температуре, К		σ_p , МПа	ϵ_p , %	Степень превращения ЭГ, %
	293	213			
0	3,1	6,1	30	0,9	72,7
2,5	7,1	14,3	45	1,2	84,1
5,0	—	—	27	0,6	82,7

возможных объяснений такого поведения адгезионной прочности может быть связано с уменьшением величины внутренних напряжений за счет пластифицирующего действия воды, заключенной в полимерной матрице. Однако прямой эксперимент по определению $\sigma_{вн}$ свидетельствует об обратном: наличие в эпоксиде воды не только не приводит к снижению этого показателя, но, наоборот, вызывает довольно ощутимое увеличение его (табл. 5.5). Одновременно возрастают когезионная прочность и деформация при разрыве. Все это позволяет предположить, что наличие в отверждающейся системе воды приводит к формированию более плотной химической сетки. Результаты измерения степени превращения ЭГ подтверждают это предположение (табл. 5.5).

Когезионные параметры σ_p и E также сложным образом зависят от содержания ПАВ (табл. 5.6). При малых количествах ПАВ наблюдается их снижение, в промежуточной области они возрастают (достигаемое при этом максимальное значение σ_p меньше, а E больше, чем для исходной композиции), и наконец, при $C > 15$ мас. ч. прочность и модуль снова убывают. В случае ЭКК зависимость σ_p от количества ПАВ практически нивелируется, а на кривой зависимости E сохраняются минимум и максимум, однако их положение несколько смещено в сторону меньших добавок. Деформация ϵ_p для обоих типов полимеров монотонно снижается с ростом количества ПАВ.

Наблюдаемую картину изменения свойств можно, с нашей точки зрения, объяснить следующим образом. При малых содержаниях действие ПАВ направлено на уменьшение ММВ за счет блокирования полярных групп [108] (эффект пластифицирования). В промежуточной

области в силу отсутствия ограничений, накладываемых физическими связями, проявляется интенсивное молекулярное движение, что увеличивает вероятность контакта непрореагировавших реакционноспособных групп и как следствие приводит к образованию дополнительных химических сшивок. Повышение частоты пространственной сетки обеспечивает возрастание прочности и жесткости полимера, а также снижение его деформативности. При больших количествах ПАВ снова начинает преобладать пластифицирующий эффект, поэтому параметры σ_p и E убывают, а ϵ_p возрастает. Об увеличении плотности химической

Т а б л и ц а 5.6. Влияние ПАВ на деформационно-прочностные свойства эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров

Содержание ПАВ, мас. ч.	Эпоксидный полимер			Эпоксидно-каучуковый полимер		
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа
0	65,3	8,1	1,20	38,0	21,4	0,88
2	63,6/56,3 *	7,5/7,5	1,11/1,13	41,3/36,2	19,2/19,4	0,77/0,68
5	55,1/52,4	5,9/6,7	1,28/1,05	42,4/36,3	14,3/8,9	0,77/0,80
7	52,1/52,2	5,6/6,4	1,43/1,17	43,5/37,1	12,9/7,4	0,79/0,92
10	59,3/56,5	4,8/5,5	1,54/1,30	44,1/40,3	11,8/6,2	0,83/1,00
15	65,7/67,3	5,0/5,0	1,51/1,40	42,3/36,3	10,5/6,0	0,91/0,91
20	61,4/56,2	5,8/5,1	1,46/1,38	36,7/33,1	11,2/6,1	0,87/0,82
25	55,0/41,1	5,9/5,2	1,44/1,23	31,3/28,4	11,5/6,2	0,87/0,70

* В числителе даны значения для ОП-10; в знаменателе — для ДС-10.

сетки в ЭП в присутствии ПАВ говорят и результаты измерения T_c и расчета M_c по величине равновесной податливости при $T_a + 50$ К:

Содержание ОП-10, мас. ч.	0	2	5	10	15	25
T_c , К	326	328	328	331	333	333
M_c , кг/кмоль	2225	2109	1926	1723	1510	1500

Видно, что с увеличением содержания ПАВ возрастают теплостойкость и плотность химической сетки. Таким образом, сложный характер влияния ПАВ на механические свойства может быть связан с наложением эффектов пластификации и ускорения процесса дсостверждения эпоксидной матрицы подобно тому, как это происходит при экспозиции эпоксидов в жидких средах [112].

Введение ПАВ приводит к уменьшению деформационно-прочностных свойств ЭКК в очень широком температурном диапазоне [110]. Вследствие этого полимеры, содержащие ПАВ, характеризуются существенно меньшими значениями работы разрушения по сравнению с исходными ЭП, модифицированными каучуком (табл. 5.7).

ПАВ оказывают влияние и на динамические вязкоупругие свойства эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров [110]. Особенно чувствителен к их содержанию β -переход. По мере увеличения количества ПАВ интенсивность этого перехода уменьшается, а его вершина смещается в сторону меньших температур испытания. Первый эффект

можно объяснить снижением относительной доли релаксаторов (оксифирных фрагментов цепи ЭП), ответственных за проявление β -релаксации, по мере увеличения содержания ПАВ в композиции. Снижение температуры, при которой наблюдается максимум $\text{tg } \delta$ в области β -перехода, может быть связано с уменьшением при введении ПАВ ММВ, оказывающего затормаживающее воздействие на конформационные перегруппировки в полимере, в связи с чем для размораживания молекулярной подвижности оксифирных элементов требуется меньшее количество тепловой энергии.

Т а б л и ц а 5.7. Температурные зависимости работы разрушения ЭКК с различным содержанием ПАВ

Концентрация синтанола ДС-10, мас. ч.	A_p (кДж/м ²) при температуре испытания, К							
	173	213	233	273	293	351	393	423
0	6,7	8,5	8,7	8,0	6,9	3,3	1,8	0,8
5	4,1	4,6	5,2	3,0	2,7	1,6	0,6	0,3
15	3,7	4,1	3,1	2,1	1,8	0,7	0,2	0,1

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что изменением содержания ПАВ в ЭКК так же, как и в немодифицированных эпоксидах, можно целенаправленно регулировать адгезионные, деформационно-прочностные и релаксационные свойства.

5.8. Свойства наполненных эпоксидно-каучуковых полимерных композиций

Дисперсные наполнители полимеров используют главным образом для снижения стоимости и улучшения технологических свойств эпоксидных материалов. В литературе имеется достаточно большая информация о механических и адгезионных свойствах наполненных дисперсными частицами термореактивных композиций. Установлено [113—120], что введение порошковых наполнителей снижает разрушающее напряжение при растяжении и изгибе, увеличивает предел текучести при сжатии и сдвиге и модуль упругости. Влияние наполнителей на поверхностную энергию разрушения имеет сложный характер, в отдельных случаях достигается ее резкое возрастание. При этом повышение устойчивости к распространению трещин в абсолютных значениях может быть не очень большим, однако вследствие низкой поверхностной энергии разрушения ненаполненных полимеров при наполнении она может возрасти в два-три раза, что имеет важное практическое значение.

Интересно провести более детальное исследование влияния наполнителей на комплекс свойств модифицированных жидкими каучуками ЭП. Как свидетельствуют результаты термомеханического анализа (рис. 5.25), введение наполнителя приводит к изменению как температуры стеклования, так и деформации полимера в высокоэластическом состоянии. В наибольшей степени эффект проявляется в области срав-

нительно малых (до 25 мас. ч.) количеств наполнителя. Наблюдаемое увеличение T_c примерно на 6 К хорошо согласуется с результатами, полученными ранее авторами [120] при исследовании ЭС, наполненных стеклянными шариками.

Наполнение ЭКК приводит к уменьшению ее прочности и деформационной способности (рис. 5.26). Причем если параметр σ_p чувствителен к природе наполнителя, то для ϵ_p такая зависимость отсутствует. Экспериментальные точки для различных наполнителей укладываются практически в одну кривую.

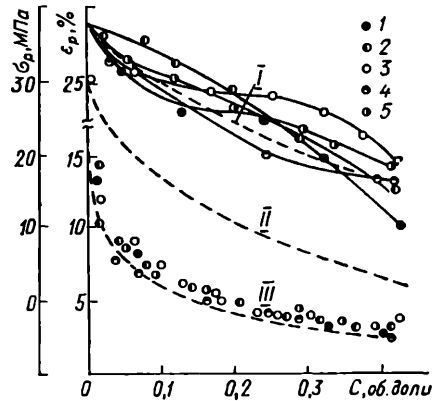
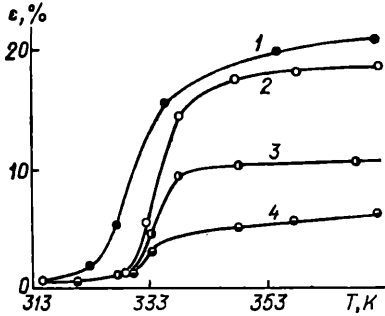


Рис. 5.25. Термомеханические кривые исходной (1) и наполненной 5 (2), 25 (3) и 125 мас. ч. $C_{r_2O_3}$ (4) ЭКК

Рис. 5.26. Зависимость σ_p и ϵ_p для полимеров от содержания наполнителей C : 1 — TiO_2 ; 2 — $C_{r_2O_3}$; 3 — Fe; 4 — стекломикросферы; 5 — кварцевый песок; I — кривая соответствует аналитической зависимости $\sigma_{pH} = \sigma_{pH} (1 - v_n^{2/3})$; II — $\epsilon_{pH} = \epsilon_{pH} (1 - v_n^{1/3})$; III — $\epsilon_{pH} = \epsilon_{pH} (1 - v_n^{1/6})$

Снижение удлинения при разрыве полимерных пленок происходит быстрее, чем предсказывает соотношение Нильсена [121]

$$\epsilon_{pH} = \epsilon_{pH} (1 - v_n^{1/3}).$$

Здесь индексы «п» и «н» относятся к чистому и наполненному полимеру; v — содержание наполнителя, об. доли.

Для ЭКК зависимость деформации при разрыве от количества наполнителя с достаточно хорошей точностью можно описать соотношением

$$\epsilon_{pH} = \epsilon_{pH} (1 - v_n^{1/6}).$$

Вместе с тем зависимость σ_p от содержания наполнителя в первом приближении можно описать уравнением, предложенным Нильсеном [121] ($\sigma_{pH} = \sigma_{pH} (1 - K' v_n^{2/3}) S'$) в предположении равенства единице константы K' и фактора концентрации напряжений S' . Из-за уменьшения значений σ_p и ϵ_p при введении наполнителя весьма существенно снижается работа разрушения материала, а следовательно, и коррелирующая с A_p ударная вязкость. Поэтому при создании на основе ЭКК материалов, работающих в условиях воздействия динамических нагрузок, применение наполнителей нецелесообразно.

В отличие от когезионной зависимость адгезионной прочности от содержания наполнителя выражена слабее (табл. 5.8). В довольно широком диапазоне концентраций (примерно до 0,25 об. доли) τ_b почти не меняется. Более того, для ряда наполнителей (асбест, ZnO , Fe , Cr_2O_3 , TiO_2) в области малых количеств наблюдается даже некоторое возрастание сдвиговой прочности клеевых соединений. В случае термообработанных образцов эффект усиления выражен более явно и

Т а б л и ц а 5.8. Влияние наполнителей на адгезионную прочность ЭКК

Тип наполнителя	Содержание		τ_b (МПа) при T, K		$\sigma_{p.o}$ (МПа) при T, K	
	мас. ч.	об. доли $\times 10^2$	293	423	293	423
Без наполнителя	—	—	27,5/27,8 *	3,3/4,2	38,5/41,8	—
Cr_2O_3	5	1,7	28,1/28,3	3,2/4,2	38,8/38,9	4,4/4,7
	50	14,8	26,7/26,8	3,4/6,0	34,2/37,9	6,2/6,3
	100	28,6	25,1/25,2	3,4/5,2	30,3/35,1	6,1/6,3
Fe	5	1,31	27,5/28,2	3,5/4,6	43,2/44,9	4,3/6,4
	50	11,8	27,4/28,2	4,2/5,9	39,8/44,0	7,8/7,8
	100	21,1	26,2/29,3	3,1/4,0	36,9/42,4	7,3/7,5
	200	35,2	25,1/27,4	3,0/3,3	33,5/38,1	5,3/5,7
	400	52,6	16,5/18,7	2,5/2,4	24,6/31,6	2,7/3,5
Стекланные микросферы	2	2,9	27,5/29,9	3,8/3,1	—	—
	15	16,3	26,0/27,1	3,6/2,9	—	—
	40	33,6	22,1/22,8	3,0/2,9	—	—
Графит	5	—	25,5/26,2	3,6/4,8	35,2/36,1	3,1/4,3
	50	—	19,6/21,4	2,3/2,8	22,2/24,2	2,9/4,9
	100	—	9,2/15,6	1,4/1,6	14,4/21,6	1,5/4,2
ZnO	5	—	27,9/30,7	4,6/4,4	—	—
	50	—	24,4/26,3	5,3/6,5	—	—
	100	—	20,4/20,9	4,3/5,8	—	—
Асбест	5	—	28,3/30,9	3,5/4,0	40,4/42,7	4,4/5,8
	50	—	24,0/22,1	4,6/6,0	26,3/28,1	4,3/7,0
	100	—	15,5/19,8	4,6/5,2	27,6/23,7	3,3/3,8
TiO_2	5	2,8	29,1/29,0	4,5/4,8	39,3/42,3	4,5/4,9
	50	22,8	26,7/30,5	5,8/6,7	38,6/41,8	7,8/8,2
	100	37,1	25,8/27,4	5,0/5,9	30,1/38,2	7,1/8,0

* В числителе даны значения для случая отверждения композиций при комнатной температуре, в знаменателе — для термообработанных образцов.

охватывает более широкую область. Из табл. 5.8 следует, что ослабляющее действие наполнителей в области большого содержания возрастает в следующей последовательности: TiO_2 , Fe , Cr_2O_3 , стекломикросферы, ZnO , кварцевый песок, асбест, графит. Из представленных в таблице данных можно заключить, что использование в качестве наполнителей металлов и их оксидов, а также асбеста благоприятно сказывается на величине адгезионной прочности при температурах, превышающих T_c .

Наполнители оказывают влияние не только на температуру стеклования (α -релаксация), но и на релаксационные процессы в стеклооб-

разном состоянии. Введение наполнителей приводит к снижению температуры β -перехода и изменению его интенсивности [110]. При этом для оксидов металлов значение тангенса угла механических потерь в максимуме выше по сравнению с исходной композицией, для железа — на том же уровне, а для стеклянных сфер ниже. Тем не менее во всех случаях экспериментально измеренное значение $\operatorname{tg} \delta$ выше, чем предсказываемое соотношением $\operatorname{tg} \delta_{\text{н}} = \operatorname{tg} \delta_{\text{п}} \nu_{\text{п}}$, которое выполняется, если потери обусловлены только полимерной матрицей. В частности, для полимера, наполненного микросферами, расчет дает значение $\operatorname{tg} \delta$ в максимуме 0,033, тогда как экспериментально измеренная величина равна 0,046. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в наполненном полимере имеет место дополнительное рассеяние энергии, которое может быть связано [119, 122] с трением частиц наполнителя между собой или с частицами полимера, а также неоднородностями в распределении частиц. Модуль G' в стеклообразном состоянии при введении наполнителя возрастает только для диоксида титана, для остальных исследованных порошков он снижается, в наибольшей мере — для стеклосфер.

Наполненные композиции обладают большей стабильностью показателей $\sigma_{\text{р}}$, $\epsilon_{\text{р}}$ и E во всем исследованном (150—420 К) температурном диапазоне стеклообразного состояния [110] по сравнению с исходным полимером, для которого деформация при разрыве быстро убывает, а прочность при растяжении и модуль Юнга возрастают, особенно при температурах ниже 213 К, что связано с замораживанием молекулярной подвижности в полимерной матрице в области β -перехода. Результаты проведенного исследования свидетельствуют также, что введение наполнителей способствует некоторому снижению ползучести ЭКК.

Таким образом, наполнение ЭКК позволяет добиться снижения их стоимости с увеличением теплостойкости, уменьшением остаточных напряжений, замедлением процесса ползучести, сохранением адгезионной прочности. Вместе с тем при введении наполнителей существенно снижаются деформативность системы и работа разрушения, что ограничивает ее применение в условиях воздействия динамических нагрузок.

5.9. Влияние термостарения на свойства эпоксидно-каучуковых полимерных композиций

Ранее (см. разд. 5.3) при исследовании влияния термообработки на свойства ЭП, модифицированных жидкими каучуками, было показано, что при сравнительно коротких временах воздействия повышенных температур определяющими являются процессы разделения фаз, которые оказывают заметное влияние на весь комплекс свойств. Во время эксплуатации полимерных материалов и клеевых соединений довольно часто имеется весьма длительное воздействие повышенных температур. Очевидно, что в этом случае основную роль играют термодеструктивные процессы, а не фазовое разделение.

Ранее [66, 123] на примере АБС-пластика было показано, что при термостарении вначале происходит окисление только каучуковой

фазы, а матрица не затрагивается. В результате частицы каучука становятся жестче и в них возникают микротрещины, которые распространяются в непрерывной фазе пластика, вызывая резкое ухудшение комплекса свойств.

В свете сказанного представляло интерес исследование влияния термостарения на свойства ЭКК. Термостарение образцов в виде пле-

Т а б л и ц а 5.9. Свойства ЭКК в зависимости от режимов термостарения

Состав композиции, мас. ч.	$T_{тс}$, К	t_3 , сут	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	T_c , К	M_c , кг/кмоль	$\sigma_{p,0}$, МПа	
ЭД-20 — 100 УП-583Т — 25	Исх.*	Исх.	55	6,2	1,10	335	1720	—	
		7	75	7,0	1,02	371	715	—	
		27	62	8,9	0,85	368	790	—	
		42	56	9,5	0,73	378	1205	—	
	393	55	56	10,2	0,54	371	1850	—	
		7	82	6,5	1,10	376	580	—	
		27	11	2,5	0,74	—	—	—	
		42	2	0,3	0,25	—	—	—	
	ЭД-20 — 80 СКД-КТР — 20 УП-583Т — 20	353	Исх.	40	23,5	0,83	333	1725	38,1
			7	61	15,8	1,20	356	1340	40,3
			27	62	12,4	0,86	361	1180	43,3
			42	53	12,0	0,71	361	1370	44,9
393		55	48	12,1	0,55	363	2420	45,8	
		7	63	12,5	1,0	363	635	40,9	
		27	53	9,7	0,89	366	2350	47,4	
		42	44	6,9	0,70	359	6600	52,2	
ЭД-20 — 80 СКД-КТР — 20 Сг ₂ О ₃ — 120 УП-583Т — 20		353	55	4,8	3,0	0,56	351	7840	55,1
			0	20,8	4,6	0,89	338	1850	35,8
			7	52	5,5	0,98	363	720	36,8
			27	44	4,2	0,90	367	550	41,3
	393	42	38	3,9	0,86	371	830	44,4	
		55	29	3,8	0,83	367	1220	46,7	
		7	53	8,0	0,97	368	525	40,6	
		27	32	4,8	0,80	369	1020	37,8	
	423	42	21	3,6	0,63	368	2500	42,6	
		55	14	4,0	0,52	366	6400	49,1	
		7	37	4,5	1,00	378	680	40,6	
		27	26	5,4	0,40	389	910	53,2	
42		19	5,7	0,29	—	—	54,3		
55		5	5,9	0,1	—	—	54,7		

* Исходная.

нок толщиной 150 мм проводили на воздухе при температурах 353, 373, 393 и 423 К в течение 1440 ч.

Как следует из табл. 5.9, при малом времени экспозиции ($t_3 = 7$ сут) при всех температурах термостарения ($T_{тс}$) наблюдается значительное увеличение параметров σ_p и T_c , что в первую очередь обусловлено доотверждением эпоксидной матрицы (об этом свидетельствует резкое уменьшение M_c). В случае ЭКК термообработка тоже

приводит к улучшению фазового разделения эпоксидного и каучукового компонентов, что также способствует улучшению комплекса свойств. При $t_s > 7$ сут параметры прочности и теплостойкости с увеличением времени прогрева снижаются с тем большей скоростью (для образцов одного и того же состава), чем выше $T_{тс}$. При этом в значительной мере отрицательное влияние воздействия повышенных температур проявляется для образцов на основе немодифицированной смолы. Так, при температуре старения 393 К во временном диапазоне $7 < t_s < 27$ сут наблюдается сильное охрупчивание пленочных образцов, вследствие чего значительно снижаются σ_p , ϵ_p и E .

Для образцов, содержащих каучукую фазу, ощутимое ухудшение свойств при той же $T_{тс}$ проявляется через более длительное время экспозиции ($t_s > 42$ сут), хотя термодеструктивные процессы, приводящие к разрыву химических связей (вследствие чего, как видно из табл. 5.9, растет M_w), и в этом случае заметны уже при $t_s > 7$ сут.

Замедлению процесса старения ЭКК способствует введение в них минерального наполнителя (см. табл. 5.9). Более отчетливо преимущества наполненных ЭП, содержащих каучукую фазу, видны из рис. 5.27, на котором представлены зависимости относительного изменения прочности от температуры старения для двух времен экспозиции. Так, в случае длительной экспозиции ($t_s = 55$ сут) для ЭП на основе немодифицированной смолы уже при $T_{тс} = 373$ К прочность σ_p уменьшается на 90 %, тогда как для ЭКК выдержка при этой температуре не приводит к снижению σ_p (по сравнению с исходным, не подвергнутым термостарению образцом). Вместе с тем после прогрева этого полимера при 393 К σ_p также снижается практически до нуля. Для наполненной ЭКК в этих условиях сохранение σ_p составляет более 60 %, даже при более высокой $T_{тс}$ (423 К) образец еще обладает некоторым (23 % исходной величины) запасом прочности.

В клеевых соединениях, где диффузия кислорода в полимер в значительной мере затруднена (при хорошей адгезии она может проходить только с торцевой поверхности клеевого шва, площадь которой весьма мала), адгезионная прочность при равномерном отрыве растет во всем исследованном диапазоне t_s при всех изученных $T_{тс}$ (см. табл. 5.9). Скорость роста $\sigma_{p,0}$ при небольших t_s прямо пропорциональна $T_{тс}$. Причем для $T_{тс}$, не превышающих 393 К, во всем исследованном временном диапазоне наблюдается линейная зависимость

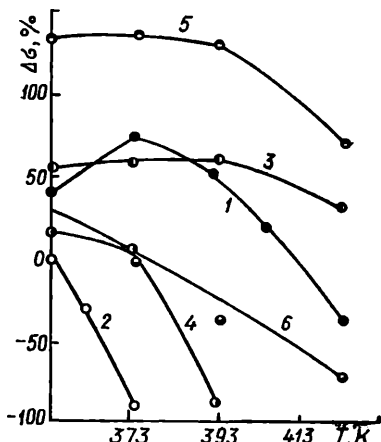


Рис. 5.27. Зависимость относительного изменения прочности $\Delta\sigma$ от температуры старения для немодифицированного ЭП (1, 2), эпоксидно-каучукового полимера без наполнителя (3, 4) и наполненного 100 мас. ч. диоксида хрома (5, 6). Время экспозиции 7 (1, 3, 5) и 55 сут (2, 4, 6)

$\sigma_{p,0}$ от t_3 . При 423 К линейность имеет место только на начальном участке, после чего приращение $\sigma_{p,0}$ с течением времени t_3 постоянно замедляется (что, по-видимому, обусловлено ускорением термодеструктивных процессов). В результате достигаемое для $T_{тс} = 423$ К через $t_3 = 55$ сут значение $\sigma_{p,0}$ меньше, чем для более низких температур старения (393 и даже 373 К) за тот же промежуток времени.

В процессе термостарения претерпевают изменения релаксационные переходы, обнаруживаемые методом динамической механической спектроскопии. Более рельефно эти изменения проявляются для ЭКК.

Т а б л и ц а 5.10. Влияние УФ-облучения на свойства эпоксидного и эпоксидно-каучукового полимеров

Состав композиции *, мас. ч.	Время УФ-облучения **	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	T_c , К
ЭД-20 — 10	0	53,6	6,1	1,54	383
УП-583Т — стехиометрическое количество	5	59,4	5,8	1,63	—
	15	58,0	5,5	1,50	370
ЭД-20 — 80	0	44,7	14,8	0,82	378
СКД-КТР — 20	5	44,9	13,9	0,94	—
УП-583Т — стехиометрическое количество	15	44,9	15,1	0,81	381

- * Образцы отверждены по режиму 295 К/24 ч + 393 К/3 ч.
 ** Облучение лампой ДРТ-1000 на расстоянии 0,4 м при 318 К.

Интенсивность и ширина β -перехода по мере увеличения t_3 несколько возрастают (заметнее при большей длительности прогрева), что можно объяснить следующим образом. При малых t_3 , когда происходит доотверждение эпоксидной матрицы, наблюдается уменьшение плотности упаковки ее макромолекул [90], что обеспечивает большую свободу для конформационных перестроек. Далее при $t_3 > 7$ сут, когда начинаются разрывы химической сетки вследствие термодеструктивных процессов, $\lg \delta$ возрастает за счет увеличения молекулярной подвижности участков цепи, содержащих дефекты, число которых повышается с ростом t_3 .

Более значительно воздействие термостарения на α -переход. В начальный период экспозиции, тем больший по продолжительности, чем ниже T_c , интенсивность перехода уменьшается, он смещается в сторону более высоких температур, что однозначно указывает на увеличение плотности сшивки. В дальнейшем с возрастанием t_3 наблюдается обратная картина. Интенсивность α -пика растет, а температура начала перехода падает, что согласуется с результатами измерения T_c и M_c статическими методами. При введении наполнителя описанная тенденция изменения динамических релаксационных свойств в процессе термостарения сохраняется при несколько меньших абсолютных значениях $\lg \delta$.

При исследовании влияния облучения светом кварцевой лампы (в течение 14 ч) на свойства ударопрочного полистирола было обнаружено, что пик потерь каучуковой фазы заметно уширяется и смещается

с 188 до 293 К [124]. Этот процесс был связан авторами со сшиванием звеньев бутадиена в полистироле. В работе [125] объяснено изменение механических свойств ударопрочного полистирола в процессе старения с позиций механики разрушения. Считается, что окисление понижает критическую скорость высвобождения энергии разрушения в поверхностном слое до уровня гомополимера. Охрупчивание поверхности оказывает воздействие на стойкость к разрушению всего образца. При удалении поверхностного слоя толщиной около 100 мкм ударную прочность подвергнутого старению образца можно полностью восстановить [126].

Мы также изучали влияние УФ-облучения на свойства ЭКК. Результаты исследования представлены в табл. 5.10, из которой следует, что в процессе старения не наблюдается значительного изменения механических показателей и температуры стеклования.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что наличие в ЭП частиц каучуковой фазы способствует (в отличие от АБС-пластиков) повышению его стойкости к термостарению.

Смеси эпоксидных полимеров с термоэластопластиками

В последнее время наряду с традиционными все более пристальное внимание уделяется синтезу, исследованию и применению термопластичных каучуков, так называемых ТЭП [1—4]. ТЭП представляют собой блок-сополимеры типов АВА и (АВ)_n, где А — жесткие блоки термопластов; В — гибкие эластомерные блоки. Отличительной особенностью ТЭП есть то, что ниже температуры стеклования жесткого компонента эти материалы обладают очень хорошей прочностью и эластичностью, а при более высоких температурах — текучестью, свойственной линейным полимерам. При отсутствии обычных химических сшивок это явление можно понять, рассматривая домены жесткой фазы как полифункциональные узлы пространственной сетки. Несмотря на то что по объему выпуска ТЭП еще находятся на уровне специальных полимеров, скорость роста их производства высока [5].

Существуют четыре основных класса ТЭП: полиолефины (обычно на основе смесей полипропилена с этиленпропиленовыми каучуками); полиуретаны; сополимеры простых и сложных эфиров; полистиролы [1—24]. Относительная стоимость разных видов ТЭП зависит главным образом от цены сырья и химикатов-добавок, а также от сложности процессов изготовления. Однако в целом качество этих эластомеров, если судить по прочности на растяжение и стойкости к воздействию различных факторов (температуре, погодным условиям, влиянию масел, растворителей и т. д.), большей частью пропорционально их стоимости.

6.1. Общие представления о термоэластопластиках

Наиболее подробная информация о синтезе, строении, свойствах блок-сополимеров различного состава содержится в работе [1]. Новейшие достижения в области синтеза и технологии блок-сополимеров представлены авторами [2], а сведения о термоэластопластиках с полярными блоками — [3].

В синтезе блок-сополимеров наиболее важной считается «живущая» анионная полимеризация. Известен широкий круг мономеров для синтеза карбоцепных блоков: диеновые (такие как бутадиев, изопрен, дивинилбензол) и винилароматические (стирол, α -метилстирол и др.); ограниченное количество полярных мономеров, способных полимеризоваться по анионному механизму, — циклические эфиры, полимеризи-

зующиеся с раскрытием кольца, лактоны, лактамы, силоксаны, сульфиды. Однако только при полимеризации углеродородных мономеров по анионному механизму получают полимеры с однородной структурой. Все другие мономеры вследствие способности вступать в побочные реакции таких структур не дают.

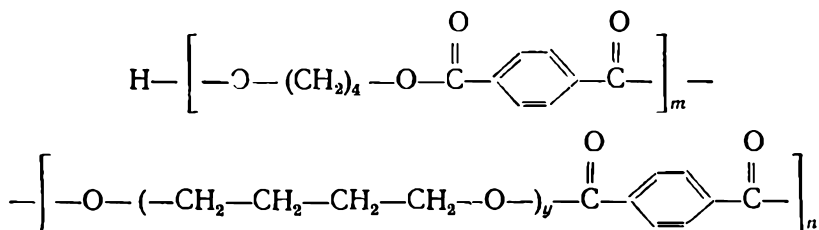
Известен ряд методов получения блок-сополимеров из мономеров различной природы. Это всевозможные приемы сочетания олигомерных блоков, имеющих реакционноспособные концевые группы (в основном —ОН и —NH₂), т. е. так называемый способ смены механизма, позволяющий получать блок-сополимеры из мономеров, различающихся по реакционной способности.

Особое место среди описываемых методов синтеза занимает поликонденсация, в результате которой получают полиуретановые, полиэфирные (с блоками простых и сложных эфиров) и полиэфирамидные ТЭП [6—8].

Термопластичные эластомерные свойства ТЭП определяют эффективность их применения во многих областях промышленности — при производстве автомобилей и механических изделий, в электротехнике и электронике, при изготовлении уплотнителей, уплотняющих составов, клеев, обуви [1, 5]. Новую, очень важную область технологии представляет использование ТЭП при производстве полупроницаемых мембран для разделения газов или жидкостей, диализа, ультрафильтрации, а также при изготовлении искусственных органов и протезов [1]. Сравнительно недавно блок-сополимеры со свойствами ТЭП стали использовать для снижения хрупкости термопластичных гомополимеров [5]. Имеются сведения о применении ТЭП в качестве совмещающей добавки в смеси из двух гомополимеров. Это достигается в результате эмульгирующего действия блок-сополимеров на границе фаз [1].

6.2. Свойства смесей эпоксидных полимеров с полибутилентерефталат-политетраметиленоксидными блок-сополимерами

Рассмотрим вначале, каким образом зависят физико-механические и адгезионные свойства ЭП от соотношения жесткого и эластичного блоков в полиблочных ТЭП. В работе [25] в качестве модификатора были использованы статистические полибутилентерефталат-политетраметиленоксидные блок-сополимеры (ПБТ-ПТМО БСП)



Синтез ПБТ-ПТМО БСП осуществляли в расплаве при 488—523 К в течение 4—6 ч. Исходными соединениями являлись диметилтерефта-

лат, 1,4-бутандиол и политетраметиленоксид с молекулярной массой 200. В качестве катализатора реакции использовали тетрабутокситан, антиоксиданта — ирганокс 1010.

Процесс взаимодействия исходных компонентов осуществляли в две стадии, последовательно проводя реакцию переэтерификации и сополиконденсации.

Состав блок-сополимеров задавали соотношением исходных реагентов. При этом их общая молекулярная масса составляла от 30 до 40 тыс. Строение и состав ПБТ-ПТМО БСП были подтверждены данными элементного анализа, турбидиметрического титрования, ГПХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Подтверждением того факта, что в ходе

Т а б л и ц а 6.1. Состав и свойства ПБТ-ПТМО БСП

Марка блок-сополимера	Содержание блоков, %		$T_{пр}^3$, дл/г	Температура 5 %-й потери массы на воздухе t , К	$\sigma_{р'}^5$, МПа	$\epsilon_{р'}$, %	E, МПа
	ПБТ ¹	ПТМО ²					
БЭТ-245	55	45	1,51	563	—	—	—
БЭТ-255	45	55	1,71	553	7,8	384	16,9
БЭТ-270	30	70	1,70	523	9,5	818	12,7
БЭТ-280	20	80	1,92	488	6,6	850	6,5

¹ Молекулярная масса блоков ПБТ имеет статистическое распределение.

² Степень полимеризации блоков ПТМО с молекулярной массой 2000 составляет 28.

³ Приведенная вязкость 0,5 %-х растворов блок-сополимеров при 298 К в смеси тетрахлорэтан : фенол (50 : 50 об. долей).

⁴ Данные ТГА.

⁵ Измерена на пленочных образцах, полученных методом полива растворов блок-сополимеров в хлороформе на целлофановой подложке (БЭТ-245 не обладает пленкообразующими свойствами).

реакции образуются блок-сополимеры, а не смесь гомополимеров, является унимодальный характер кривых турбидиметрического титрования и ГПХ. Состав и некоторые свойства ПБТ-ПТМО БСП представлены в табл. 6.1. Совмещение блок-сополимеров с ЭС осуществляли при 393 К.

Как видно из табл. 6.2, модификация ЭП ПБТ-ПТМО БСП способствует некоторому увеличению прочности, модуля упругости, температуры стеклования и довольно значительному росту деформативности. Концентрационные зависимости указанных параметров имеют экстремальный характер, причем положение максимума и его интенсивность зависят от соотношения эластичного и жесткого блоков в блок-сополимере. Для T_c и ϵ_r с увеличением содержания эластичного (ПТМО) блока максимумы смещаются в сторону меньших концентраций блок-сополимера, а их абсолютные значения убывают в случае теплостойкости и возрастают для показателя ϵ_r , что и следовало ожидать, поскольку композиция обогащается менее теплостойким, но более эластичным компонентом.

Действительно, при введении в ЭП только блока ПТМО T_c монотонно снижается с увеличением концентрации добавки. Вместе с тем для деформации при разрыве, как и в случае блок-сополимера, наблюдается экстремальная зависимость, причем достигаемое в максимуме

значение ϵ_p (9 % при содержании ПТМО 7 мас. ч.) ниже, чем в случае БЭТ-255 (10,5 % при 7 мас. ч.) и особенно БЭТ-280 (12,5 % при 5 мас. ч.).

Для параметров σ_p и E зависимость их максимальных значений от соотношения эластичного и жесткого блоков более сложная. При увеличении содержания блока ПТМО в блок-сополимере от 45 до 65 % наблюдается уменьшение прочности и модуля упругости, однако в

Т а б л и ц а 6.2. Влияние ПБТ-ПТМО БСП на когезионные и адгезионные свойства ЭП

Марка блок-сополимера	Содержание, мас. ч.	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	T_c , К	A_p , кДж/м ²	τ_b (МПа) при T , К		$\sigma_{p.0}$ (МПа) при T , К	
							293	423	293	423
БЭТ-245	0	60,3	4,7	1,40	383	2,5	18,1	1,9	41,3	2,9
	1	61,7	5,5	1,48	384	3,4	18,1	2,3	42,1	3,9
	3	64,8	6,3	1,59	385	4,3	19,0	3,4	43,6	5,2
	5	68,2	7,6	1,56	386	4,7	20,2	4,3	46,1	5,2
	7	69,4	8,2	1,55	386	4,8	20,4	4,3	45,8	5,5
	10	67,3	7,6	1,50	385	3,8	22,4	4,8	45,6	5,6
	15	63,3	6,8	1,51	382	3,1	24,1	3,3	42,8	6,0
БЭТ-255	1	64,2	5,9	1,45	383	3,5	19,6	3,8	43,2	4,6
	3	67,1	8,8	1,55	384	4,9	22,7	6,3	48,4	6,9
	5	67,0	9,9	1,53	385	5,7	23,9	8,7	50,4	8,1
	7	65,9	10,5	1,53	385	5,8	26,8	7,9	51,9	9,0
	10	62,3	9,3	1,40	385	4,4	26,3	6,8	43,1	9,3
	15	50,2	7,8	1,11	381	3,7	22,0	4,7	40,1	7,4
БЭТ-280	1	64,3	6,1	1,47	384	3,7	18,7	2,8	46,2	4,2
	3	68,4	9,3	1,59	385	5,8	20,4	5,2	51,2	5,8
	5	70,0	12,6	1,59	384	6,8	22,5	6,8	48,7	6,4
	7	64,2	9,2	1,58	383	5,3	24,1	7,4	47,5	5,2
	10	62,9	8,3	1,50	381	4,4	29,3	7,0	45,8	4,9
	15	46,4	6,1	1,42	377	2,3	27,1	6,3	43,4	5,1
ПТМО	1	61,2	5,5	1,38	381	2,9	18,3	2,3	39,9	3,7
	3	61,4	7,1	1,35	377	3,6	18,2	2,9	37,1	4,3
	5	60,7	8,4	1,25	376	4,3	19,2	3,8	36,5	3,4
	7	55,1	9,0	1,22	375	4,6	20,6	3,9	36,7	2,9
	10	48,3	8,3	1,05	375	3,0	20,9	3,3	36,8	2,9
	15	41,6	7,6	1,01	374	2,5	22,8	2,4	37,1	2,8

случае повышения количества ПТМО до 80 % эти показатели возрастают примерно до тех же значений (или несколько более высоких), которые характерны для ЭП, легированных БЭТ-245. Вместе с тем в области больших концентраций снижение σ_p и E происходит тем быстрее, чем выше содержание эластичного блока в блок-сополимере. При введении одного ПТМО (не содержащего жесткого компонента ПБТ) эффект упрочнения практически не проявляется в области малых (до 5 мас. ч.) количеств, а при больших прочность и жесткость быстро убывают.

Благодаря существенному увеличению деформационной способности ЭП при их смешении с ПБТ-ПТМО БСП (в 1,5—2,5 раза) даже при весьма малом повышении статистической прочности (на 10—12 %).

довольно ощутимо возрастает работа разрушения полимерных пленок (см. табл. 6.2), а следовательно, и хорошо коррелирующая с ней удельная ударная вязкость. Величина эффекта пропорциональна содержанию эластичного блока в блок-сополимере. При использовании в качестве модификатора только блока ПТМО работа разрушения также повышается, однако слабее, чем в случае применения его блок-сополимера с ПБТ. Причина такого различного влияния добавок ПТМО и блок-сополимера на A_p заключается, на наш взгляд, в следующем.

Как отмечалось, высокой работой разрушения характеризуются полимерные смеси, имеющие микрогетерофазную структуру, у которых температура стеклования одной из фаз намного ниже комнатной температуры. Для исследуемых систем в силу существенного различия в параметрах растворимости ПТМО и ЭП (соответственно 16,4 и 20,6 (Дж/см³)^{0,5}) также наблюдается микрорасслоение, что подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований. При введении в эпоксидную матрицу ПТМО образуются частицы второй фазы неправильной формы размером около 3 мкм. Причем возникновение этой фазы является результатом агрегации более мелких образований, главным образом дендритной формы, с некоторым количеством окклюзированной ЭС. В случае модификации блок-сополимерами наряду с надмолекулярными структурами, образованными фазами ПТМО, размер которых увеличивается от 0,1 (БЭТ-255) до 1—2 мкм (БЭТ-280) по мере повышения концентрации эластичного блока, формируются также структуры длиной до 3 мкм, образованные, по-видимому, жесткими блоками ПБТ.

Однако только фазового разделения (даже с учетом того факта, что T_g ПТМО составляет 187 К, т. е. значительно меньше комнатной температуры) оказывается недостаточно для обеспечения высокого модифицирующего эффекта. На примере ЭП, модифицированных жидкими ОБК, было показано (см. гл. 5), что не менее важным фактором, способствующим увеличению A_p (помимо фазового разделения), является химическое связывание частиц каучуковой фазы с эпоксидной матрицей за счет реакции этерификации карбоксильных групп каучука и ЭГ ЭП. В случае блок-сополимера такое связывание осуществляется, по-видимому, за счет блоков ПБТ, которые, будучи хорошо совместимыми с эпоксидной матрицей (параметр растворимости ПБТ также равен 20,6 (Дж/см³)^{0,5}), могут диффундировать в нее, обеспечивая тем самым достаточно прочное сцепление фазы ПТМО с ЭП.

Наличие блок-сополимеров в составе ЭП приводит к изменению их вязкоупругих свойств. На рис. 6.1 представлен графический вид температурных зависимостей $\lg \delta$, из которых следует, что при введении ПБТ-ПТМО БСП весьма ощутимо снижаются интенсивности как β -, так и α -перехода, что не является тривиальным фактом, поскольку сами блок-сополимеры имеют в очень широком диапазоне температур интенсивную молекулярную подвижность (рис. 6.1, кривая 5). При этом в случае β -релаксации большее снижение пика потерь наблюдается для композиции, содержащей БЭТ-255, т. е. блок-сополимера с меньшей концентрацией эластомерного блока, тогда как интенсивность α -пика снижается пропорционально содержанию блока ПТМО.

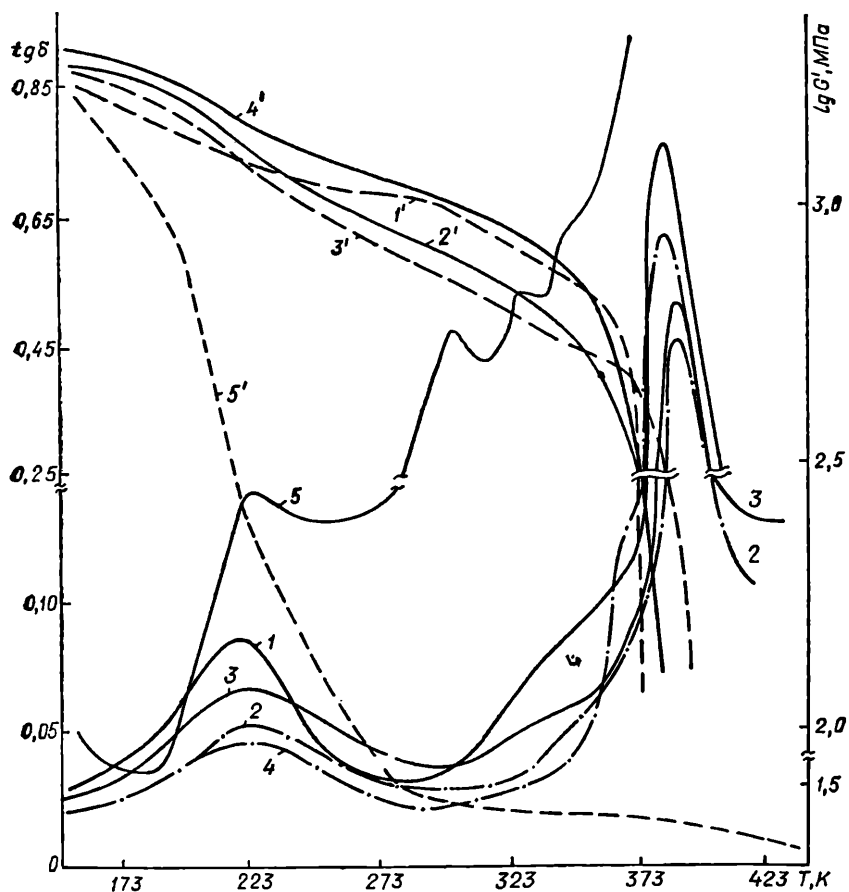


Рис. 6.1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—5) и $\lg G'$ (1'—5') исходного ЭП (1, 1'), а также модифицированного 10 мас. ч. БЭТ-255 (2, 2'), БЭТ-280 (3, 3') и ПТМО (4, 4') и исходного блок-сополимера БЭТ-280 (5, 5')

Отметим, что использование одного ПТМО (кривая 4) приводит к еще большему по сравнению с блок-сополимером уменьшению интенсивности β -перехода. Подобное явление можно объяснить образованием при модификации ПТМО физической сетки за счет водородных связей концевых ГГ политетраметиленоксида и ЭП, что резко ограничивает подвижность оксиэфирного фрагмента цепи ЭП, вращением которого по механизму кренкшафта обусловлено проявление β -релаксационного процесса. При расстекловывании образцов в области α -перехода эта физическая сетка разрушается и снимаются налагаемые ею ограничения на молекулярную подвижность. Вследствие этого интенсивность α -пика для образцов, содержащих ПТМО, выше, чем для модифицированных блок-сополимеров.

Понижение интенсивности β -пика при введении блок-сополимера может быть связано с уменьшением доли оксиэфирных элементов.

Вместе с тем очевидно, что такое снижение должно определяться только количеством добавки, а не ее химическим строением. Поскольку эксперимент свидетельствует о зависимости эффекта от соотношения жесткого и гибкого блоков, то большее уменьшение $\text{tg } \delta$ при температурах ниже T_c , в частности в области β -перехода, для композиций, модифицированных блок-сополимерами с большим содержанием жесткого блока ПБТ, можно объяснить исходя из представлений о влиянии дисперсных наполнителей на релаксационные свойства ЭП. Как уже отмечалось, наполнение приводит к уменьшению механических потерь, пропорциональному объемному содержанию наполнителя в полимере. Тогда, если рассматривать жесткие блоки ПБТ в качестве наполни-

Т а б л и ц а 6.3. Влияние ПБТ-ПТМО БСП на полноту отверждения и химическую стойкость ЭП

Блок-сополимер		n_c , кмоль/м ³	Экстракция в ацетоне, %	Водопо- глощение через 24 ч, %	Набухание через 24 ч, %	
Марка	Содержа- ние %, мас. ч.				в спирте	в бензине
БЭТ-245	0	0,81	1,42	2,10	0,95	0,84
	3	1,07	—	0,87	0,26	0,55
	5	1,16	—	—	—	—
	10	1,16	—	1,82	0,37	0,23
	15	1,16	—	—	—	—
БЭТ-255	10	1,18	7,50	—	—	—
БЭТ-270	10	1,19	5,84	—	—	—
БЭТ-280	3	1,08	—	0,71	0,20	0,05
	7	1,36	—	0,92	0,21	0,09
	10	1,23	6,16	1,03	0,28	0,012
	15	1,22	—	1,57	0,35	0,017
ПТМО	3	1,35	—	—	—	—
	10	0,68	8,1	—	—	—

* На 100 мас. ч. ЭО.

телей ЭП, становится понятной наблюдаемая тенденция к большему снижению интенсивности β -перехода при увеличении концентрации жестких блоков в ПБТ-ПТМО БСП.

Что касается механических потерь в области α -перехода, то их довольно значительное снижение при введении блок-сополимера (в 1,45 и 1,65 раза для БЭТ-255 и БЭТ-280) можно объяснить суммированием ряда эффектов, а именно: 1) уменьшением доли эпоксидной составляющей; 2) ограничением свободы конформационных перегруппировок вблизи поверхностей раздела ЭП — блоки ПБТ и ПТМО; 3) увеличением плотности поперечного сшивания n_c ЭП (табл. 6.3). Следует отметить, что в случае определения полноты отверждения ЭП методом экстракции наблюдается обратная картина: доля экстрагируемых веществ возрастает при введении блок-сополимера (а также ПТМО), что, по-видимому, обусловлено вымыванием модифицирующих добавок при выдержке образцов в ацетоне.

Модификация ЭП блок-сополимерами приводит к увеличению химической стойкости (табл. 6.3) и адгезионной прочности, особенно при:

повышенной (423 К) температуре испытания (см. табл. 6.2), когда при оптимальной концентрации ПБТ-ПТМО БСП удается добиться увеличения параметров $\sigma_{p.0}$ и τ_b более чем в 3 раза. При этом если при 423 К наибольшие значения адгезионной прочности при сдвиге и равномерном отрыве достигаются в случае использования одного и того же модификатора БЭТ-255, то при комнатной температуре наилучшие свойства при сдвиге клеевых соединений имеют эпоксидные композиции, содержащие БЭТ-280, а при отрыве — БЭТ-255.

Т а б л и ц а 6.4. Зависимость свойств ЭП, модифицированных блок-сополимерами и ПТМО, от температуры испытаний

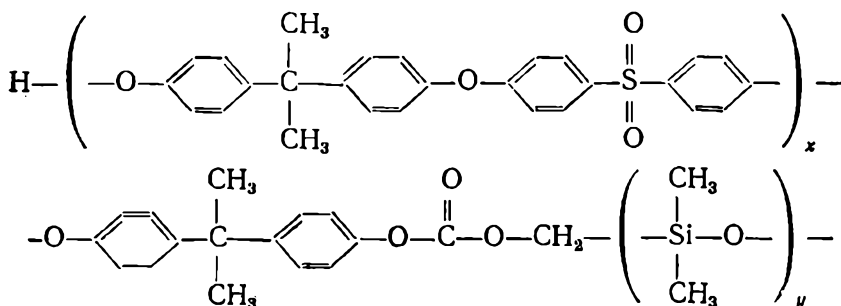
Модификатор *	153 К			213 К			353 К			423 К		
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа
Без модификатора	106	3,8	2,52	80	5,4	1,82	46	9,6	1,15	1,8	7,6	0,04
БЭТ-255	94	5,4	2,39	99	8,3	1,88	44	11,8	1,11	4,9	14,8	0,04
БЭТ-270	103	6,2	2,15	81	7,1	1,67	40	13,9	1,08	7,3	17,4	0,17
БЭТ-280	87	5,4	2,29	82	7,2	1,89	37	9,9	0,97	2,5	16,9	0,02
ПТМО	77	4,6	2,09	73	6,7	1,41	34	10,7	0,72	1,7	15,5	0,01

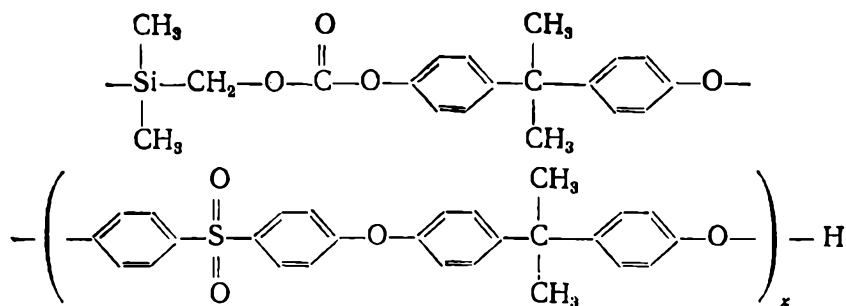
* Содержание добавки равно 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭО.

Хотя смеси ЭП и блок-сополимеров не имеют особых преимуществ по сравнению с немодифицированным ЭП по прочности σ_p и модулю упругости, благодаря существенно большей величине деформативности во всем исследованном температурном диапазоне 153—423 К (табл. 6.4) работа A_p для модифицированных образцов значительно выше, особенно при пониженных температурах [25]. Следовательно, смещение с ПБТ-ПТМО БСП способствует увеличению морозостойкости ЭП.

6.3. Структура и свойства эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфон-полидиметилсилоксанполисульфоновым блок-сополимером

Рассмотрим свойства смесей ЭП с трехблочными ТЭП (на примере полисульфоно-полидиметилсилоксанполисульфоновых блок-сополимеров. (ПСН-ПДМС-ПСН БСП)) общей формулы





Синтез указанных ПСН-ПДМС-ПСН БСП осуществляли в условиях межфазной поликонденсации при комнатной температуре в течение 2—6 ч взаимодействием двукратного избытка олигосульфона с концевыми фенольными группами и олигодиметилсилоксана с концевыми хлорформатными группами. В качестве акцептора выделяющегося

Т а б л и ц а 6.5. Свойства ПСН-ПДМС-ПСН БСП

Марка блок-сополимера	Молекулярная масса блока		Содержание ПДМС в БСП, %	Характеристическая вязкость*, дл/г	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, ГПа	T_c , К
	ПСН	ПДМС						
СДС-4/2,5 ***	4000	2500	23,8	0,25	—	—	—	—
СДС-9/2,5	9000	2500	12,2	0,35	33,7	6,1	1,06	—
СДС-9/10	9000	10 000	35,8	0,43	21,5	88,2	0,32	155 428

* При 298 К в 0,5 %-м растворе хлороформа.

** По результатам термомеханического анализа, в числителе даны значения для эластомерного (ПДМС) блока, в знаменателе — для жесткого (ПСН).

*** Пленкообразующим свойством не обладает.

хлористого водорода использовали водный раствор щелочи. Состав и свойства ПСН-ПДМС-ПСН БСП представлены в табл. 6.5.

Совмещение блок-сополимеров с ЭО ЭД-20 проводили через их совместный раствор в хлороформе с последующим испарением растворителя в вакууме (около 133 Па). Для сравнения свойств в качестве модификатора использовали также олигодиметилсилоксановый каучук СКТН марки А с концевыми ГГ с показателями свойств в соответствии с ГОСТ 13835—73.

Из представленных в табл. 6.6 данных видно, что упрочняющее (легирующее) действие блок-сополимера определяется как величиной молекулярной массы блоков, его составляющих, так и режимом отверждения. При использовании в качестве модификатора СДС-4/2,5 для ЭП, отвержденных по режиму I (295 К/240 ч), σ_p линейно возрастает с увеличением концентрации блок-сополимера. Вместе с тем для трехблочных ЭП с большей молекулярной массой жесткого блока (СДС-9/2,5) в области малых содержаний модификатора прочность быстро нарастает с образованием при 3 мас. ч. максимума, после чего σ_p существенно снижается с возникновением при 7 мас. ч. довольно размытого минимума. Наконец, при $C \geq 10$ мас. ч. показатель прочности

снова возрастает с увеличением C (однако значительно медленнее, чем на начальном участке кривой $\sigma_p - C$). Увеличение длины эластомерного блока (при той же степени полимеризации жесткого блока; продукт СДС-9/10) приводит к вырождению максимума σ_p при малых C . Для этого модификатора до его содержания 10 мас. ч. σ_p линейно убывает, а затем очень слабо возрастает. Для композиций, содержащих СКТН, σ_p монотонно уменьшается во всем исследованном диапазоне количеств. Термообработка (отверждение по режиму II (295 К/240 ч + 393 К/3 ч)) способствует большему упрочнению ЭП при введении ПСН-ПДМС-ПСН БСП. В этом случае зависимости $\sigma_p - C$ для всех использованных блок-сополимеров имеют экстремальный характер, причем интенсивность максимума на концентрационной зависимости σ_p убывает по мере увеличения содержания эластомерного блока в блок-сополимере. Для композиций, модифицированных олигодиметилсилоксановым каучуком, как и при отверждении по режиму I, прочность при растяжении монотонно убывает с концентрацией.

При введении блок-сополимеров увеличивается деформативность ЭП (см. табл. 6.6). Как и в случае параметра σ_p , более отчетливо это

Т а б л и ц а 6.6. Свойства ЭП, модифицированных трехблочными ПСН-ПДМС-ПСН БСП и каучуком СКТН

Блок-сополимер		σ_p , МПа	ε_p , %	E , ГПа	A_p , кДж/м ²	T_c , К	τ_b (МПа) при T , К		$\sigma_{p,0}$ (МПа) при T , К	
Марка	Содержание, мас. ч.						293	423	293	423
СДС-4/2,5	0	58,7 *	5,3	1,12	2,65	337	14,1	1,4	35,1	2,0
		61,1	5,1	1,20	2,6	383	20,3	2,4	40,0	2,5
	1	59,5	5,9	1,15	—	333	15,0	1,4	35,0	2,0
		63,5	5,5	1,31	—	381	20,3	2,7	41,2	3,9
	3	60,3	7,5	1,20	3,5	327	16,6	1,5	34,1	4,3
		68,1	6,8	1,45	3,9	377	22,5	3,8	42,8	5,4
	5	62,2	7,6	1,32	3,95	323	16,0	2,4	34,2	5,3
		73,9	8,0	1,50	5,0	375	24,3	4,5	44,2	6,1
	7	63,0	7,7	1,35	—	323	16,4	2,4	35,4	5,2
		74,8	8,6	1,50	—	361	24,6	5,8	45,6	6,0
	10	64,2	7,7	1,40	4,2	323	16,4	2,4	35,3	4,9
		75,0	9,1	1,48	5,6	344	24,4	6,9	47,1	6,1
	15	67,8	5,3	1,41	3,0	323	16,6	2,4	35,6	4,7
		69,2	8,0	1,56	4,6	348	22,8	6,2	47,9	4,3
СДС-9/2,5	1	62,4	6,0	1,20	2,9	334	14,0	1,7	36,5	3,2
		66,5	7,1	1,26	3,9	383	21,2	3,5	44,5	4,5
	3	65,0	7,2	1,34	3,8	331	14,0	2,2	40,2	4,6
		76,1	9,5	1,38	6,1	379	23,3	5,1	52,1	6,6
	5	56,3	6,2	1,30	3,1	325	13,8	2,7	43,1	4,5
		77,3	10,6	1,42	7,0	381	22,6	5,0	54,0	6,3

Блок-сополимер		σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	A_p , кДж/м ²	T_c , К	τ_b (МПа) при T, K		$\sigma_{p,0}$ (МПа) при T, K		
Марка	Содержание, мас. ч.						293	423	293	423	
СДС-9/10	7	54,4	6,1	1,34	3,0	339	14,2	2,5	42,9	4,5	
		76,4	10,0	1,43	6,4	373	21,3	4,5	52,1	6,8	
	10	55,0	6,0	1,34	2,8	349	14,2	2,4	40,3	4,3	
		72,3	3,5	1,45	5,2	363	20,8	4,2	47,1	6,9	
	15	56,1	6,0	1,25	2,8	337	15,1	2,9	31,2	4,2	
		70,1	7,8	1,35	4,6	365	19,7	4,0	37,0	5,8	
	СКТН	1	58,5	5,3	1,17	—	334	16,0	1,8	36,7	2,5
			63,1	6,1	1,26	—	380	21,0	2,5	46,2	4,6
		3	55,9	5,6	1,30	2,6	329	18,1	2,7	40,8	3,2
			67,2	8,2	1,41	4,6	375	22,1	3,2	53,1	6,6
		5	54,0	5,9	1,38	2,6	329	21,5	3,3	43,5	4,2
			70,1	9,4	1,54	5,6	371	24,4	3,6	55,2	7,5
		7	52,4	5,6	1,40	2,5	329	23,3	3,3	40,7	3,9
			65,6	11,3	1,59	6,2	370	27,1	3,4	56,1	8,0
10		49,6	5,7	1,40	2,5	333	25,0	3,8	38,2	4,3	
		65,0	7,6	1,55	4,1	375	26,0	3,6	51,9	9,6	
15	50,0	5,9	1,43	2,5	327	18,3	3,6	36,4	3,7		
	65,1	7,1	1,49	3,9	375	23,6	4,2	38,1	7,3		
СКТН	3	55,3	4,9	1,37	2,3	338	21,1	2,9	37,6	3,7	
		54,6	5,8	1,26	2,0	384	24,6	4,7	39,8	4,6	
	7	43,7	3,8	1,35	1,3	336	15,5	3,7	40,6	3,8	
		47,2	6,8	1,16	2,6	391	23,1	8,3	43,3	5,2	
	10	40,1	3,6	1,26	1,2	335	16,9	4,9	38,3	3,9	
		43,1	5,6	1,11	2,0	389	22,9	6,4	46,7	6,2	
15	33,7	3,3	1,20	0,9	329	19,3	4,0	37,3	3,5		
		36,0	5,8	1,04	1,5	385	22,9	4,5	46,5	3,7	

* В числителе даны значения для образцов, отвержденных по режиму I, в знаменателе — по режиму II.

проявляется для термообработанных образцов, у которых ϵ_p растет с увеличением молекулярной массы как жесткого, так и гибкого блока. Смешение ЭП с каучуком СКТН приводит к крайне малому повышению деформации при разрыве для композиций, отвержденных по режиму II, а для режима I ϵ_p линейно снижается с увеличением концентрации олигодиметилсилоксана. В силу данного обстоятельства и того, что σ_p также убывает при введении в ЭП СКТН, увеличения работы разрушения не происходит (см. табл. 6.6), а следовательно, не наблюдается и повышения ударопрочности ЭП.

Вместе с тем при модификации ЭП трехблочными блок-сополимерами имеет место значительное возрастание A_p . При этом для образ-

Т а б л и ц а 6.7. Влияние модификаторов на полноту отверждения и стойкость в агрессивных средах ЭП

Модификатор *	n_c **, моль/м ³	Экстракция в ацетоне, %	Водопоглощение (%) после выдержки в течение, ч		Набухание через 24 ч, %	
			24	360	в спирте	в бензине
СДС-4/2,5	0,38/0,86 ***	18,1/1,4	2,54	3,31	0,95/1,20	1,24/2,02
	0,43/0,92	20,6/18,3	1,98	2,24	0,27/3,22	0/0
СДС-9/2,5	0,38/1,14	22,2/22,0	1,46	2,19	0/1,45	0,32/0,39
СДС-9/10	0,46/0,91	16,1/17,6	1,66	2,60	0,14/2,44	0,13/0,26
СКТН	—/1,28	—/14,2	1,77	2,88	0,40/1,71	0/0

* Содержание модификатора равно 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭС.

** Плотность узлов химической сетки рассчитана по величине равновесного модуля высокоэластичности E_0 , измеренного при $T = T_c + 50$ К.

*** В числителе даны значения для образцов, отвержденных по режиму I, в знаменателе — по режиму II.

цов, отвержденных без подвода тепла, наблюдается наибольшее увеличение A_p у ЭП, содержащих СДС-4/2,5, а наименьшее — СДС-9/10, тогда как для прогретых пленок (режим II) эффект повышения работы разрушения убывает в ряду СДС-9/2,5 — СДС-9/10 — СДС-4/2,5. При введении блок-сополимеров повышаются (см. табл. 6.6) также модуль упругости ЭП и адгезионная прочность при сдвиге и равномерном отрыве клеевых соединений (что более отчетливо проявляется для термообработанных образцов), причем это справедливо (увеличение τ_b и σ_p .) как при комнатной, так и при повышенной (423 К) температуре испытания. Последнее обстоятельство может быть связано с увеличением плотности химической сетки n_c (табл. 6.7), значением которой определяются прочность и модуль упругости в высокоэластическом состоянии, т. е. при $T > T_c$. Интересно, что в этом случае температура стеклования композиций не возрастает (см. табл. 6.6). Исключение (при $7 < C < 15$ мас. ч.) составляют лишь отвержденные по режиму I образцы, содержащие СДС-9/2,5. Из табл. 6.6 и 6.7 следует, что при модификации ЭП каучуком СКТН наряду с увеличением n_c (большим по сравнению с применением блок-сополимеров) происходит повышение T_c . Вследствие этого эпоксидные композиции, содержащие олигодиметилсилоксановый каучук, обеспечивают более высокие значения адгезионной прочности при 423 К.

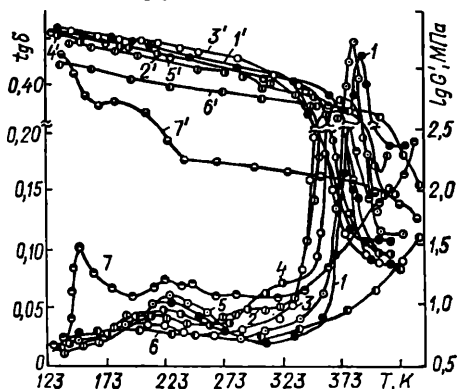


Рис. 6.2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—7) и $\text{lg } G'$ (1'—7') для исходного ЭП (1, 1') и модифицированных 10 мас. ч. СДС-4/2,5 (2, 2'), СДС-9/2,5 (3, 3'), СДС-9/10 (4, 4'), СКТН (5, 5'), а также исходных блок-сополимеров СДС-9/2,5 (6, 6') и СДС-9/10 (7, 7')

Рассмотрим теперь, каким образом влияют добавки исследуемых модификаторов на релаксационные переходы в ЭП, обнаруживаемые методом динамической механической спектроскопии. Видно (рис. 6.2), что введение СКТН приводит к увеличению (весьма незначительному) интенсивности β -перехода. При использовании блок-сополимеров $tg \delta$ в области β -релаксации, наоборот, уменьшается, а переход смещается к более низким температурам. Причем если для композиций, содержащих СДС-9/2,5, который сам по себе при отрицательных температурах имеет очень размытый и слабо выраженный (существенно меньший по интенсивности, чем у ЭП) вторичный переход (кривая 6), наблюдаемое

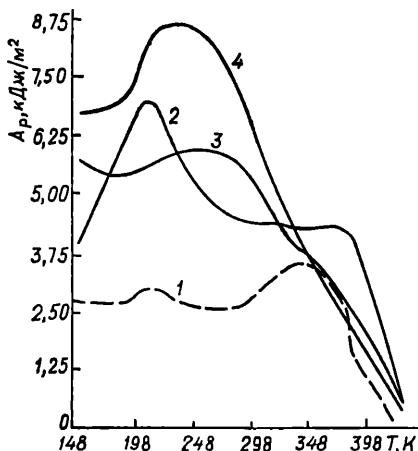


Рис. 6.3. Зависимость A_p от температуры испытаний для исходного ЭП (1) и модифицированного БЭТ-255 (2), СДС-4/2,5 (3) и ОБК (4). Содержание добавок равно 10 (2, 3) и 20 мас. ч. (4) на 100 мас. ч. ЭП

под действием добавки уменьшение механических потерь в β -переходе вполне закономерно, то аналогичное воздействие СДС-9/10, характеризующегося весьма высокой молекулярной подвижностью в области отрицательных температур, вплоть до температуры стеклования эластомерного блока (кривая 5), неожиданно. Следует отметить также, что и для ЭП, модифицированного СДС-9/2,5, экспериментально измеренное уменьшение интенсивности β -пика намного больше, чем можно было ожидать исходя из правила аддитивности. Причина такого влияния трехблочных ПСН-ПДМС-ПСН БСП может заключаться в следующем.

Если рассматривать частицы блок-сополимера как наполнитель и предположить, что они окклюдуют часть ЭС (подобно тому как

в АБС-пластиках и ЭС, модифицированных жидкими акрилонитрильными каучуками), вследствие чего увеличивается их объем, то нетрудно объяснить значительное снижение механических потерь в ЭП в области β -перехода при введении в них ПСН-ПДМС-ПСН БСП. Тот факт, что подобный эффект не проявляется при модификации ЭП каучуком СКТН, дает основание предположить, что в процессе окклюзии главную роль играют жесткие домены, образованные блоками полисульфона, с которыми в силу термодинамического сродства ЭС хорошо совмещается (расчет параметров растворимости дает для ПСН значение 20,6; для сравнения отметим, что для ПДМС значение параметра растворимости, согласно [1], составляет 14,9—15,5).

Подтверждением этого могут служить результаты исследования НМС методом электронной микроскопии. Установлено, что при введении в эпоксидную матрицу блоков олигосульфона ее морфология не изменяется. В обоих случаях наблюдается глобулярная структура с размером частиц порядка 20 нм. На микрофотографии, полученной

для смеси ЭП с каучуком СКТН, отчетливо проявляются частицы второй фазы с размерами от 0,1 до 0,5 мкм, достаточно равномерно распределенные по эпоксидной матрице. Для смесей ЭП с блок-сополимером фаза ПДМС занимает ограниченный объем, располагаясь вокруг блоков ПСН, растворенных в эпоксидной матрице.

Ценной особенностью рассматриваемых смесей являются их более высокие деформационно-прочностные свойства по сравнению с исходным ЭП в широком температурном диапазоне, особенно в области

Т а б л и ц а 6.8. Деформационно-прочностные свойства и работа разрушения исходного и модифицированных ЭП * в зависимости от температуры испытания

Модификатор **	Параметр	Температура, К					
		153	193	253	353	393	423
Без модификатора	σ_p , МПа	106,4	82,3	64,1	46,2	12,5	2,3
	ϵ_p , %	3,9	4,0	4,6	9,9	13,9	7,9
	E , ГПа	2,59	2,58	1,46	1,10	0,88	0,02
	A_p , кДж/м ²	2,8	2,7	2,8	3,6	1,4	0,2
СДС-4/2,5	σ_p , МПа	117,7	110,4	81,4	34,7	21,3	8,9
	ϵ_p , %	6,1	6,1	9,1	12,2	14,6	17,5
	E , ГПа	1,93	1,84	1,80	1,03	0,87	0,21
	A_p , кДж/м ²	5,8	5,4	5,9	3,5	2,3	1,0
СДС-9/10	σ_p , МПа	97,5	89,1	67,5	32,4	15,0	3,9
	ϵ_p , %	5,3	6,8	6,8	11,1	17,4	19,1
	E , ГПа	2,41	1,74	1,53	0,92	0,51	0,07
	A_p , кДж/м ²	4,2	4,9	3,7	3,1	2,2	0,6
СКТН	σ_p , МПа	84,2	68,3	53,1	30,8	16,9	8,1
	ϵ_p , %	4,7	4,7	5,2	6,8	10,3	14,3
	E , ГПа	2,48	1,71	1,30	0,74	0,65	0,40
	A_p , кДж/м ²	3,2	2,6	2,3	1,8	1,4	0,9

* Образцы отверждены по режиму II.

** Содержание модификатора равно 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭП.

отрицательных температур (табл. 6.8). Благодаря сочетанию высоких σ_p и ϵ_p ЭП, модифицированные ПСН-ПДМС-ПСН БСП, отличаются высокой морозостойкостью и превосходят немодифицированный эпоксид по величине A_p при $T = 293$ К в 1,5 раза (СДС-9/10) и более (СДС-4/2,5). При повышении температуры до 353 К ударпрочность модифицированных ЭП становится сравнимой с таковой ЭП, не содержащих блок-сополимеров, однако при более высоких температурах смеси снова начинают превосходить ЭП по показателю A_p (более чем в 1,5 раза при 393 и в 3—5 раз при 423 К). Как следует из табл. 6.8, ЭП, содержащие СКТН, уступают смесям ЭП с блок-сополимерами практически

во всем температурном диапазоне. Лишь при 423 К значения A_p для них сравнимы.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о довольно высоком эффекте модификации ЭП трех- и полиблочными блок-сополимерами со свойствами ТЭП. Вместе с тем, как нетрудно видеть из рис. 6.3, достигаемое при использовании ТЭП увеличение показателя A_p , хотя и значительно по сравнению с исходным ЭП, тем не менее ощутимо ниже, чем в случае применения обычных каучуков (кривая 4) во всей области стеклообразного состояния эпоксидной матрицы. Вместе с тем при повышенных температурах смеси ЭП с ТЭП характеризуются более высокой работоспособностью (в большей мере это выражено для ПБТ-ПТМО БСП), чем ЭКК.

Структура и свойства полимеров на основе смесей эпоксидных олигомеров с теплостойкими полигетероариленами

До настоящего времени сохраняет актуальность задача повышения теплостойкости ЭП. В этом плане весьма перспективным представляется создание композиционных материалов на основе смесей ЭО и высокомолекулярных кардовых полигетероариленов различного строения, а также олигокарбонатов и олигосульфонов. Возможность применения полигетероариленов для модификации ЭО определяется рядом факторов, наиболее важными из которых являются химические взаимодействия между ними и хорошая совместимость компонентов в широком температурном диапазоне. Взаимодействие ЭГ различного типа эпоксиолигомеров со сложноэфирной, амидной, феноксифталидной группами ароматических полигетероариленов изучено в работах [1—5]. Реакции идут при температурах 423—453 К и эффективно ускоряются введением каталитических добавок солей слабых кислот. Реакция с моноэпоксидами приводит к модификации линейных полигетероариленов; при реакции с олигомерными эпоксидами образуются пространственные сшивки, а рассматриваемые полигетероарилены выступают в роли От.

7.1. Исследование кинетики отверждения эпоксидных олигомеров кардовыми полигетероариленами

В последнее время для исследования кинетики отверждения с успехом применяется динамический механический метод [6—10]. Поскольку процесс отверждения представляет собой химическую реакцию, сопровождаемую конформационными перегруппировками молекул полимера, можно предположить, что этот метод удобно использовать для изучения кинетики не только отверждения, но и вообще любой реакции, происходящей в твердой фазе. И в этом случае высокотеплостойкие полимеры дают исследователям уникальные возможности. Действительно, вследствие вырождения релаксационных переходов, обусловленных вращательной подвижностью, и благодаря высоким температурам размягчения теплостойкие полимеры могут иметь большие области температур, в которых их собственная релаксация не проявляется. Преимущество такого метода анализа химических превращений заключается в том, что в результате одного опыта по изменению компонентов комплексного модуля упругости можно судить как о наличии химических превращений, так и о кинетических

на 100 мас. ч. полиарилата Ф-2; образец был предварительно прогрет в течение разного времени при температуре 473 К. Из рисунка видно, что при небольших временах прогрева (до 5 ч) с увеличением их длительности происходит смещение максимума $\text{tg } \delta$ в область более высоких температур. При дальнейшем возрастании времени прогрева температура, при которой $\text{tg } \delta$ имеет максимальное значение, остается неизменной, однако резкое увеличение $\text{tg } \delta$, отражающее размягчение

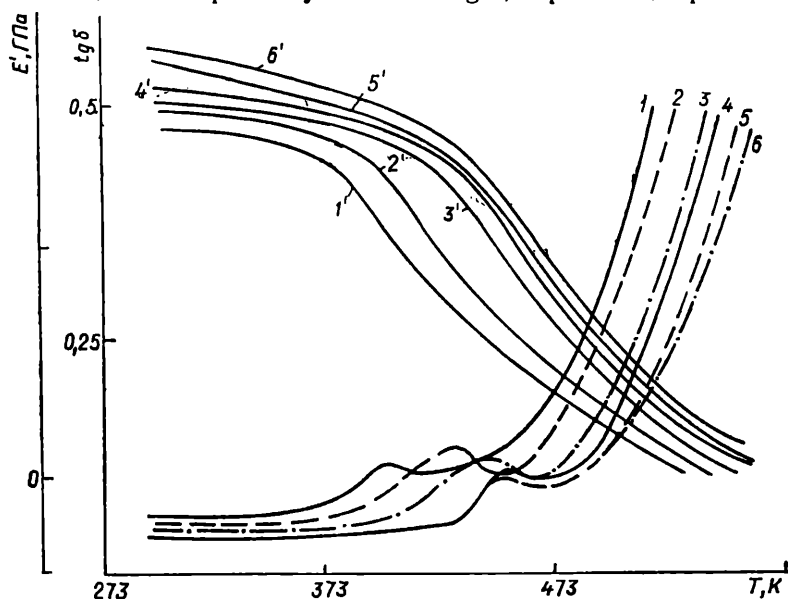


Рис. 7.1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—6) и E' (1'—6') для пленок, содержащих 100 мас. ч. УП-612 и 50 мас. ч. УП-607 на 100 мас. ч. полиарилата Ф-2. Образцы прогреты при 470 К в течение:

1, 1' — 0,5; 2, 2' — 1; 3, 3' — 3; 4, 4' — 5; 5, 5' — 10; 6, 6' — 20 ч

системы в целом, происходит при все более высоких температурах. Процесс полного отверждения композиции, по данным динамического механического метода, завершается при прогреве в течение 20 ч. Вместе с тем по данным ИК-спектроскопии трудно судить о полном завершении реакции, так как полосы, соответствующие колебаниям ЭГ, уже при временах прогрева более 20 мин становятся слабыми по интенсивности и плохо выделяются из общего спектра (особенно при уменьшении содержания ЭГ до 10 % и менее). Следовательно, динамический метод более чувствителен к химическим превращениям.

7.2. Предельные механические и динамические релаксационные свойства сетчатых систем на основе эпоксиолигомеров и полиарилата Ф-2

Как отмечалось, сетчатую структуру на основе ЭП можно получить при одновременном введении в смолу высокомолекулярного химически активного термостойкого полимера и традиционных От типа

полиангирида себаценовой кислоты (УП-607) и метилтетрагидрофта-левого ангирида. При этом избыточное количество химически актив-ного теплостойкого полимера приводит к тому, что часть его, не всту-пившая в реакцию сшивания, остается в виде свободного порошко-образного материала и служит наполнителем. Присутствие такого высокомолекулярного химически активного наполнителя существенно снижает плотность композиции, способствует резкому повышению термоударопрочности и показателей механических свойств по сравне-нию с композицией, содержащей обычный минеральный наполнитель. Плотность полученных композиций составляет порядка 1,1 г/см³.

На рис. 7.2 показаны зависимости разрывного напряжения про-гретых при 473 К в течение 20 ч для образования сетки композиций на основе полиарилата Ф-2, содержащих различные количества От — полиангирида себаценовой кислоты, от количества циклоалифати-ческого ЭП. Все кривые обнаруживают максимум разрушающего на-пряжения при растяжении σ_r при содержании ЭП 25—33 мас. ч. на 100 мас. ч. полиарилата. Если прочность прогретого полиарилата составляет 102 МПа, то введение 33 мас. ч. эпоксида приводит к воз-растанию σ_r до 126 МПа (кривая 1). Добавка небольшого количества (5—10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭО) От способствует дальнейшему улуч-шению прочностных свойств (кривые 2, 3). При увеличении содержа-ния От до 20 мас. ч. и более прочностные свойства материалов ухуд-шаются (кривые 4, 5).

Обращает внимание, что в обширном диапазоне концентраций как полиангирида себаценовой кислоты, так и полиарилата Ф-2 проч-ностные характеристики сетчатых структур выше, чем полиарилата, что позволяет широко варьировать состав для получения материалов с другими оптимальными свойствами, не опасаясь снижения предела прочности. Что касается модуля упругости, то наибольшими значения-ми E обладают композиции, содержащие минимальное количество тра-диционного От, что вполне объяснимо, так как сшивание более жестким фрагментом (полиарилатом Ф-2) приводит к образованию более жест-ких сеток, обладающих высоким модулем упругости. Введение боль-шого количества обычного От способствует формированию более эла-стичной сетки с меньшим модулем упругости.

Таким образом, введение в композицию на основе ЭО высокомоле-кулярных химически активных ароматических полимеров, выполняю-щих одновременно функции От и наполнителя, приводит к получению прочных и легких материалов, способных работать в широком диа-пазоне температур и механических нагрузок. Температурные зависи-мости σ_r (рис. 7.3) для пленочных образцов прогретого полиарилата (кривая 1) и сетчатых структур на его основе (кривые 2 и 3) показыва-ют, что при небольших температурах σ_r сетчатых структур существен-но превосходит σ_r полиарилата. Однако с повышением температу-ры прочность сеток убывает быстрее и при высоких температурах становится ниже, чем полиарилата. Наличие полиангирида себацено-вой кислоты вызывает более быстрое убывание σ_r с температурой. Это вполне естественно, так как композиция обогащается алифатиче-скими компонентами, имеющими более низкую температуру размягче-

ния. В результате, несмотря на эффект образования сетки, при высоких температурах прочность несколько уменьшается по сравнению с таковой исходного полиарилата.

На рис. 7.4, а представлено графическое выражение результатов определения температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ и E' для полимеров сетчатого строения на основе полиарилата Ф-2 и циклоалифатической ЭС,

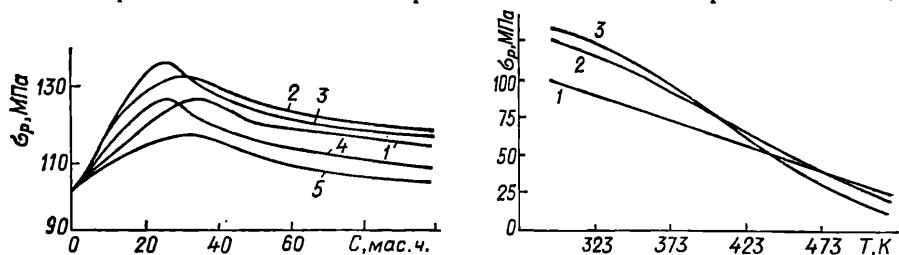


Рис. 7.2. Зависимость разрывного напряжения σ_p от содержания ЭО УП-612 для прогретых композиций, содержащих различное количество УП-607:

1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30 мас. ч. на 100 мас. ч. УП-612

Рис. 7.3. Зависимость σ_p от температуры для полиарилата Ф-2:

1 — исходный; 2 — модифицированный 33 мас. ч. УП-612; 3 — модифицированный 33 мас. ч. УП-612 и 3,3 мас. ч. УП-607

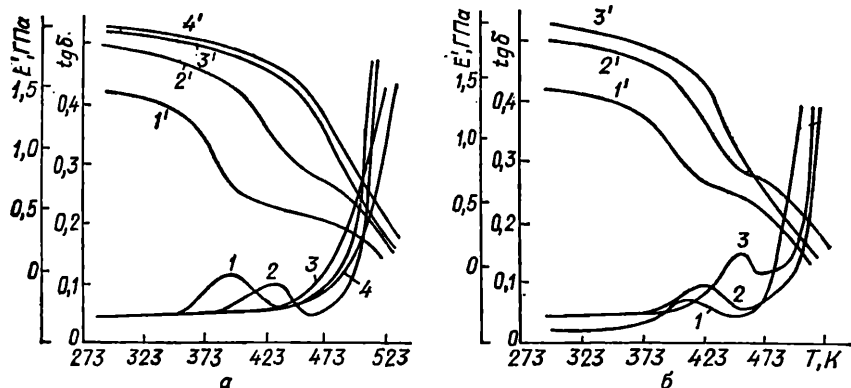


Рис. 7.4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (а, 1—4; б, 1—3) и E' (а, 1'—4'; б, 1'—3') для композиций на основе 100 мас. ч. Ф-2 и 100 мас. ч. УП-612 (а) и 100 мас. ч. Ф-2 и 50 мас. ч. УП-607 (б), содержащих различное количество От УП-607 (а) и УП-612 (б):

: 1, 1' — 100; 2, 2' — 50; 3, 3' — 25; 4, 4' — 0; б: 1, 1' — 50; 2, 2' — 100; 3, 3' — 150 мас. ч.

содержащей разное количество От. С увеличением содержания От значения $\text{tg } \delta$ в максимуме увеличиваются, а температура стеклования снижается, что указывает на пластифицирующее действие алифатического От. При малом содержании От максимум на зависимости $\text{tg } \delta$ частично вырождается и полностью исчезает при его отсутствии. Резкий подъем $\text{tg } \delta$, соответствующий размягчению системы в целом, происходит для всех сеток в близком диапазоне температур. Следует отметить, что отсутствие максимума, определяемого T_0 отвержденного циклоалифатического ЭО (порядка 430 К), на температурной зависи-

мости $\operatorname{tg} \delta$ для сетчатой полимерной системы, состоящей из 100 мас. ч. полиарилата Ф-2 и 100 мас. ч. оксида, свидетельствует о высокой степени совместимости данной системы. Из рис. 7.4, а видно также, что введение большего количества От приводит к формированию более эластичной сетки с меньшим модулем упругости E' .

Чтобы оценить влияние содержания ЭО на температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и E' , в состав композиции, содержащей 50 мас. ч. От на 100 мас. ч. полиарилата Ф-2, вводилось различное количество ЭО УП-612. С повышением количества ЭО $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ увеличивается, а температура T_{\max} , соответствующая $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, смещается в область более высоких значений (рис. 7.4, б). Такое возрастание T_{\max} можно объяснить уменьшением доли низкомолекулярного От в составе композиции, оказывающего пластифицирующее воздействие при увеличении концентрации ЭО.

Характерной особенностью сетчатой полимерной системы, образованной в результате взаимодействия полиарилатов и ЭО, является отчетливо выраженное различие в жесткости сшиваемых цепей (полиарилат) и сшивающих мостиков (ЭО). Сама сетка может быть построена по нескольким вариантам: по одному из них возможно образование обычной трехкомпонентной сетки, по другому — ВПС вследствие разной реакционной способности двух высокомолекулярных От, по третьему — промежуточной системы, когда есть частичное взаимопроникновение сеток с одновременным образованием узлов химической природы.

Наибольший интерес среди перечисленных вариантов представляет получение ВПС. Как известно [18—20], ВПС представляет собой систему, состоящую из двух или более трехмерных сетчатых полимеров, химически не связанных, но неразделимых из-за механического переплетения цепей, вызванного условиями их получения. Выбором ВПС специальных составов получен [20—22] ряд вибропоглощающих материалов, имеющих широкий (и притом регулируемый) полезный температурный диапазон демпфирования колебаний. Однако область применения таких материалов ограничена сверху температурой порядка 370 К. Применение теплостойких систем позволяет расширить температурный диапазон высокоэффективного демпфирования. В частности, на основе сеток полиарилата и ЭП разработан [23, 24] высокотемпературный вибропоглощающий материал, обладающий весьма значительной способностью поглощать механическую энергию в области температур 433—493 К.

7.3. Ползучесть линейных и сетчатых структур на основе полиарилатов и эпоксидных олигомеров

Исследование ползучести исходного и прогретого полиарилата и сетчатых систем на его основе проводилось в диапазоне постоянного напряжения 10—120 МПа в течение 60 мин в широкой области температур [25]. За время опыта во всех случаях достигалась практически линейная зависимость ползучести от времени. На рис. 7.5 в качестве примера представлены серии кривых ползучести, полученные для ис-

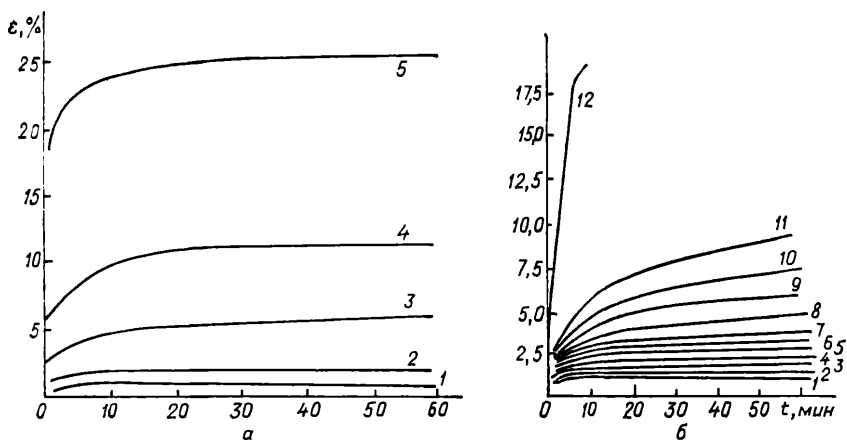


Рис. 7.5. Кривые ползучести исходного полиарилата, определенные при различных напряжениях σ (а) и температурах (б):

1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50 МПа; 6: 1 — 293; 2 — 333; 3 — 363; 4 — 393; 5 — 423; 6 — 453; 7 — 463; 8 — 483; 9 — 498; 10 — 513; 11 — 528; 12 — 543 К

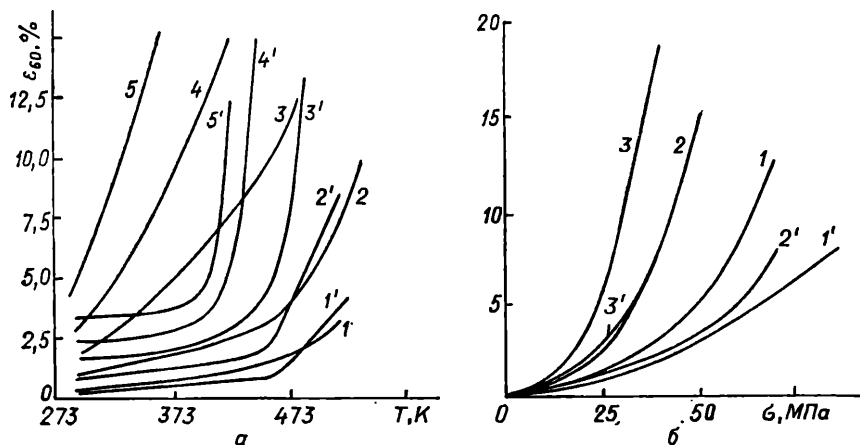


Рис. 7.6. Зависимость деформации ϵ_{60} исходного (а, 1—5; б, 1—3) и прогретого полиарилата (а, 1'—5'; б, 1'—3'), развивающейся за 60 мин процесса ползучести, от температуры (а) и напряжения (б):

1, 1' — 10; 2, 2' — 20; 3, 3' — 30; 4, 4' — 40; 5, 5' — 50 МПа; 6: 1, 1' — 293; 2, 2' — 363; 3, 3' — 423 К

ходного полиарилата, одна из которых определена при постоянном (20 МПа) напряжении, но разных температурах (рис. 7.5, а), а другая — при одной температуре (393 К), но различных напряжениях (рис. 7.5, б).

Из рис. 7.5, а видно, что полиарилат Ф-2 в широком диапазоне температур обладает весьма небольшой ползучестью, которая закономерно увеличивается с ростом температуры и резко ускоряется при 543 К, что близко к температуре размягчения при данной нагрузке.

Характерной особенностью полиарилата является весьма слабая зависимость деформации в условиях ползучести от температуры в очень широком ее диапазоне. Чтобы более наглядно продемонстрировать этот экспериментальный факт, на рис. 7.6, *a* представлена зависимость деформации ползучести ϵ_{60} , развивающейся в течение процесса, продолжающегося 60 мин. Хорошо видно, что при различных напряжениях эта зависимость мала в довольно широкой области (определяющейся величиной напряжения) и только при температурах, близких к температуре размягчения, деформация ползучести начинает резко возрастать. Это особенно характерно для прогретого полиарилата, который обнаруживает гораздо меньшую способность к ползучести по

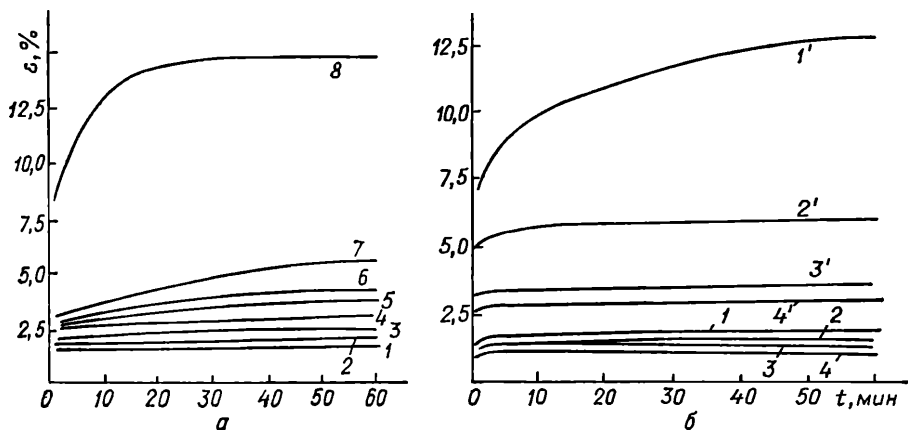


Рис. 7.7. Кривые ползучести, снятые при напряжении 40 МПа и разных температурах (а), а также при температуре 293 К и различных напряжениях (б):

a: 1-4 — 293; 5-8 — 423 К; 2, 6 — сетчатые системы, содержащие 5 мас. ч. УП-612 на 100 мас. ч. полиарилата; 1, 5 — то же, 20 мас. ч.; 3, 7 — прогретый; 4, 8 — исходный полиарилат; б: 1-4 — 30; 1'-4' — 70 МПа; 1, 1' — исходный; 2, 2' — прогретый полиарилат; 3, 3' — сетчатые системы, содержащие 5 мас. ч. УП-612 на 100 мас. ч. полиарилата; 4, 4' — то же, 33 мас. ч.

сравнению с исходным. Для того чтобы понять причину этой особенности поведения исходных и прогретых образцов, были получены их дифрактограммы, из которых следует, что в результате прогрева образец становится более упорядоченным.

Что касается влияния напряжения на деформацию ползучести, то оно хорошо видно из рис. 7.6, *б*, на котором представлены зависимости ϵ_{60} от механического напряжения при различных температурах. Эти зависимости показывают, что деформация ползучести заметно увеличивается с ростом напряжения во всем его диапазоне, при этом прогретый образец также обнаруживает гораздо меньшую способность к ползучести в равных условиях по сравнению с исходным.

Рассмотрим результаты исследования ползучести пленочных образцов, содержащих различные количества ЭО и прогретых для образования поперечной сетки химических связей. Из рис. 7.7, *a* видно, что сетчатые образцы, как правило, обнаруживают меньшую склонность к ползучести, причем в ряде случаев кривые ползучести для них

представляют собой практически горизонтальные линии, т. е. деформация во времени не развивается. Этот результат имеет существенную практическую ценность, поскольку на основе сеток полиарилата с ЭО можно получать недеформированные материалы, которые не меняют форму с течением времени при действии достаточно больших напряжений. К аналогичному выводу можно прийти из рассмотрения серии кривых ползучести исходных и сетчатых образцов, полученных при постоянной температуре и различных механических напряжениях (рис. 7.7, б).

На рис. 7.8 представлены обобщенные кривые податливости, построенные с привлечением принципа температурно-временной эквивалентности путем сдвига вдоль оси $\lg t$ кривых податливости, построенных в логарифмических координатах. На рисунке показаны три серии

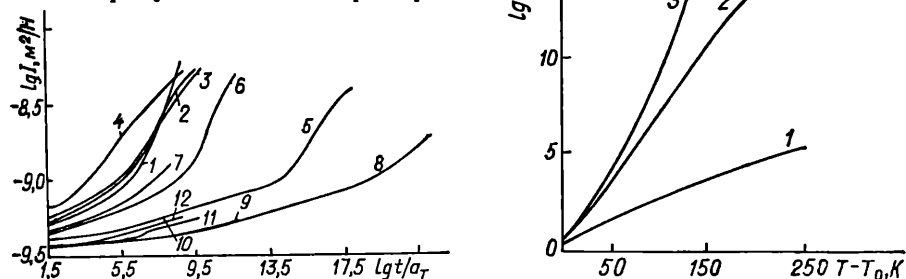


Рис. 7.8. Обобщенные кривые податливости для исходного (1—4) и прогретого (5—7) полиарилата и сетчатого полимера, содержащего 33 мас. ч. ЭП на 100 мас. ч. полиарилата (8—12), полученные для температуры приведения $T_0 = 293$ К и разных напряжений σ :

1, 5, 8 — 20; 2, 6, 9 — 30; 3, 7 — 40; 4, 10 — 50; 11 — 60; 12 — 90 МПа

Рис. 7.9. Температурные зависимости фактора приведения для исходного (1) и прогретого полиарилата (2) и сетчатого образца, содержащего 33 мас. ч. ЭП на 100 мас. ч. полиарилата (3)

обобщенных кривых податливости, каждая из которых отображает поведение в условиях ползучести исходного и прогретого полиарилата, а также сетки, образованной при взаимодействии полиарилата и УП-612, взятых в соотношении 100 : 33.

Из рис. 7.8 можно сделать два вывода. Во-первых, обобщенные кривые податливости, определенные при разных постоянных напряжениях для исходного и прогретого полиарилата, не накладываются друг на друга, причем чем больше приложенное напряжение, тем выше податливость данного полимера. Все это свидетельствует о явной нелинейности механического поведения полиарилата в широкой области напряжений и температур. Однако поведение сетчатой системы существенно отличается. В данном случае обобщенные кривые податливости в широком диапазоне напряжений практически совпадают, особенно в области небольших длительностей процесса. Лишь при высоких напряжениях (60—90 МПа) обобщенные кривые податливости начинают отклоняться в сторону ее увеличения при сравнительно неболь-

ских длительностях процесса. Другой особенностью сетчатой системы является пониженная величина податливости на всем протяжении обобщенной кривой по сравнению с исходным и прогретым полиарилатом.

Температурные зависимости фактора приведения представлены на рис. 7.9, из которого следует, что зависимость $\lg a_T$ от $T - T_0$ не подчиняется уравнению Вильямса — Ландела — Ферри, а имеет более сложный характер, свидетельствующий о различных механизмах ползучести. Следует также обратить внимание на то, что обобщенные кривые, определенные при сравнительно малых напряжениях, состоят из двух участков с разными наклонами зависимости $\lg l - \lg t/a_T$. Первый участок имеет малый наклон, свидетельствующий о небольшой скорости ползучести в данной области $\lg t/a_T$, которому соответствует определенный диапазон сравнительно низких температур. У второго участка большой наклон, свидетельствующий о сравнительно быстром процессе ползучести. Пользуясь принципом температурно-временного эквивалента, можно определить температурную область перехода между этими участками сравнительно медленной и быстрой ползучести. В случае исходного полиарилата Ф-2 этот диапазон составляет 423—473 К (при напряжении 20—40 МПа). Такая область температур, в которой наступает резкое ускорение процесса ползучести, в точности совпадает с той, в которой происходит резкое ускорение процесса релаксации напряжения, что было независимо определено ранее [26].

Таким образом, полученные нами данные о ползучести теплостойких систем еще раз подтверждают целесообразность подразделения температурной области стеклообразного состояния на две подобласти, в которых различны скорости релаксационных процессов (релаксации напряжения и ползучести). При использовании полимерных материалов в неизотермических условиях необходимо учитывать, что при переходе из одной подобласти в другую наблюдается не только резкое ускорение релаксации напряжения, но и быстрое возрастание скорости ползучести, что может привести к недопустимому изменению формы материала.

7.4. Свойства эпоксидно-каучуковых полимерных композиций, отвержденных кардовыми полигетероариленами

Материалы на основе ЭО и полигетероариленов характеризуются высокими прочностью и жесткостью, очень малой ползучестью при действии весьма больших механических нагрузок, хорошими вибродемпфирующими свойствами. Вместе с тем их ударная прочность довольно низка, а температура стеклования убывает с увеличением концентрации ЭО. Повышение ударостойкости композиций введением традиционных От ЭС (например, полиангидрида себациновой кислоты УП-607 [27]) недостаточно эффективно, поскольку приводит к еще большему снижению теплостойкости.

Представляло интерес исследовать свойства ЭКК, отвержденных теплостойкими полигетероариленами. Были использованы два продукта реакции этерификации: ПРЭ-80/20, содержащий 80 мас. ч. ЭД-20

и 20 мас. ч. СКН-30 КТРА, и ПРЭ-30/70, содержащий 30 мас. ч. смолы и 70 мас. ч. каучука. Полигетероариленом служил кардовый полиарилат Ф-2 [28].

Рассмотрим прежде всего кинетику отверждения продукта ПРЭ полиарилатом Ф-2 в сравнении с ЭС ЭД-20, применив для этого динамический механический метод. Как следует из рис. 7.10, для обеих систем реакция между компонентами охватывает очень широкую область температур от 350 до 473—508 К. В этом диапазоне на зависимостях $\text{tg } \delta$ наблюдается значительный рост молекулярной абсорбции, а на кривых зависимостей динамического модуля сдвига отчетливо проявляются перегибы. Причем если для композиции на основе немодифицированного ЭО $\text{tg } \delta$ непрерывно возрастает с повышением температуры, то для системы, содержащей ПРЭ, наблюдается максимум (примерно при 483 К), соответствующий наибольшей скорости реакции ЭГ со сложнэфирными группами полиарилата. При этом абсолютное значение $\text{tg } \delta$ для смеси на основе ПРЭ намного ниже, чем для исходной смолы, что вполне объяснимо, учитывая существенно меньшую концентрацию ЭГ в ПРЭ (примерно 0,3 их содержания в немодифицированном эпексиде).

Отсутствие пика на зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры для исходной смолы обусловлено тем, что в области возможного спада $\text{tg } \delta$, связанного с исчерпанием реакционноспособных групп, начинается резкий рост молекулярной подвижности вследствие размягчения системы как единого целого. Вместе с тем на зависимости $\lg G'$ хорошо видны и перегиб (при 400 К), и пик (при 455 К), связанный с увеличением модуля за счет образования поперечной сетки химических связей.

Для композиции на основе ПРЭ точки перегиба и максимума динамического модуля сдвинуты в область более высоких температур (478 и 508 К соответственно). Подтверждением того факта, что наблюдаемые эффекты действительно обусловлены химическим взаимодействием, могут служить результаты сканирования тех же систем, прогретых при 453 К в течение 8 ч (рис. 7.10, кривые 3, 3', 4, 4'). Видно, что в данном случае максимумы $\text{tg } \delta$ и перегибы на зависимостях $\lg G'$ — T в указанном диапазоне температур не проявляются. В силу этого для отверждения эпексидных композиций полиарилатом был выбран режим 453 К/8 ч.

Анализ влияния состава полимерных смесей на их деформационно-прочностные свойства и температуру стеклования показывает

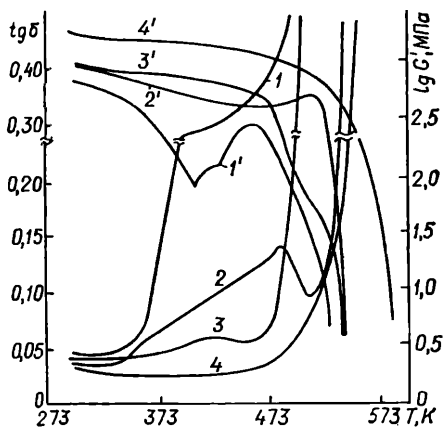


Рис. 7.10. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—4) и $\lg G'$ (1'—4') для образцов, содержащих 100 мас. ч. полиарилата на 100 мас. ч. ЭС ЭД-20 (1, 1', 3, 3') и ПРЭ-30/70 (2, 2', 4, 4'):

1, 1', 2, 2' — исходные; 3, 3', 4, 4' — термобработанные (353 К/8 ч) образцы

Т а б л и ц а 7.1. Свойства эпоксидно-полиарилатных композиций

ЭО	Содержание ЭО, мас. ч.	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	A_p , кДж/м ²	T_c , К	
ЭД-20	0	78 *	22,1	0,90	16,3	561	
		<u>102</u>	<u>15,2</u>	<u>1,12</u>	<u>13,9</u>	<u>567</u>	
	5	85	23,5	0,95	16,8	560	
		<u>108</u>	<u>16,0</u>	<u>1,15</u>	<u>16,1</u>	<u>567</u>	
	10	90	23,0	0,96	16,9	557	
		<u>106</u>	<u>16,8</u>	<u>1,16</u>	<u>17,5</u>	<u>567</u>	
	20	89	18,1	1,00	12,3	548	
		<u>98</u>	<u>16,4</u>	<u>1,20</u>	<u>16,0</u>	<u>561</u>	
	50	83	13,9	1,13	11,4	516	
		<u>85</u>	<u>12,9</u>	<u>1,31</u>	<u>11,1</u>	<u>538</u>	
	200	70	7,8	1,00	0,8	393	
		<u>25</u>	<u>3,3</u>	<u>0,96</u>	<u>0,4</u>	<u>441</u>	
ПРЭ-80/20	5	89	23,8	1,03	19,0	561	
		<u>103</u>	<u>17,6</u>	<u>1,15</u>	<u>16,5</u>	<u>567</u>	
	10	92	23,9	1,08	19,3	559	
		<u>105</u>	<u>18,7</u>	<u>1,19</u>	<u>17,5</u>	<u>568</u>	
	20	99	23,0	1,18	19,4	550	
		<u>110</u>	<u>18,4</u>	<u>1,27</u>	<u>19,2</u>	<u>564</u>	
	50	106	21,2	1,24	20,2	536	
		<u>115</u>	<u>14,9</u>	<u>1,35</u>	<u>17,4</u>	<u>553</u>	
	200	90	11,7	1,07	9,1	428	
		<u>115</u>	<u>7,7</u>	<u>1,22</u>	<u>8,0</u>	<u>466</u>	
	ПРЭ-30/70	5	131	22,9	1,18	24,2	565
			<u>147</u>	<u>18,8</u>	<u>1,48</u>	<u>23,0</u>	<u>576</u>
10		130	23,8	1,23	29,1	573	
		<u>145</u>	<u>20,0</u>	<u>1,58</u>	<u>28,2</u>	<u>584</u>	
20		127	23,8	1,30	26,1	573	
		<u>141</u>	<u>19,7</u>	<u>1,56</u>	<u>25,4</u>	<u>579</u>	
50		104	22,7	1,40	21,7	557	
		<u>132</u>	<u>17,6</u>	<u>1,48</u>	<u>21,2</u>	<u>567</u>	
200		60	16,0	0,92	8,6	500	
		<u>67</u>	<u>12,4</u>	<u>0,93</u>	<u>7,5</u>	<u>525</u>	

* В числителе даны значения для исходных, в знаменателе — для термообработанных (453 К/8 ч) композиций.

(табл. 7.1), что введение небольших количеств ПРЭ, как и в случае исходного олигомера ЭД-20, приводит к увеличению σ_p . Однако эффект упрочнения для композиций, содержащих ПРЭ, выше, причем он растет пропорционально содержанию каучукового компонента. Отметим, что эффект упрочнения наблюдается как для отвержденных, так и для неотвержденных пленок. Более того, для последних, несмотря на несколько меньшие абсолютные значения показателей σ_p и E , относи-

тельная величина эффекта выше. Так, при использовании ПРЭ-30/70 удается повысить σ_p для неотвержденных композиций с 78 до 131, а для отвержденных — с 102 до 147 МПа (т. е. в 1,68 и 1,45 раза).

Наличие каучуковой составляющей не сказывается существенно на деформационной способности эпоксидно-полиарилатных композиций. Более того, при высоких концентрациях ПРЭ, а следовательно, и большем содержании каучука деформация ϵ_p начинает убывать точно так же, как для немодифицированной смолы. Несмотря на это благодаря значительному росту σ_p работа разрушения пленки или образца материала возрастает, особенно заметно (примерно в два раза) для композиций, содержащих 10 мас. ч. ПРЭ-30/70. Таким образом, применение ПРЭ способствует повышению стойкости эпоксидно-полиарилатных композиций к действию динамических нагрузок.

Применение ПРЭ приводит к еще одному очень важному результату. Если для композиций на основе смолы ЭД-20 температура стеклования довольно быстро убывает с увеличением ее содержания в композиции, то для систем на основе ПРЭ уменьшение теплостойкости проявляется значительно слабее и эффект сохранения T_c пропорционален количеству каучука. При этом у ПРЭ-30/70 в области 0—20 мас. ч. теплостойкость даже выше, чем у полиарилата.

Полученные результаты можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Уже в процессе формования пленок из раствора в силу значительного различия в значениях параметров растворимости полиарилата (21,9) и каучука (17,8 (Дж/см³)^{0,5}) происходит микрорасслоение системы с выделением каучука в виде частиц самостоятельной фазы. Данные электронной микроскопии подтверждают это предположение. Однако выделение каучука в самостоятельную фазу не является достаточным условием реализации эффекта упрочнения. При введении в полиарилат только каучука увеличения параметров σ_p и E не наблюдается. Не возникает эффект упрочнения и тогда, когда каучук и ЭО используются в виде механической смеси [28].

В случае ЭКК, полученных с использованием традиционных От, было показано, что необходимое условие обеспечения высокого модифицирующего эффекта помимо выделения каучука в самостоятельную фазу состоит в химическом связывании молекул каучука и эпоксидной матрицы. Для исследуемых систем, по всей вероятности, сцепление между каучуковой фазой и полиарилатом осуществляется с помощью продукта ПРЭ, который благодаря термодинамическому средству хорошо смешивается с полигетероариленом, образуя межфазный слой.

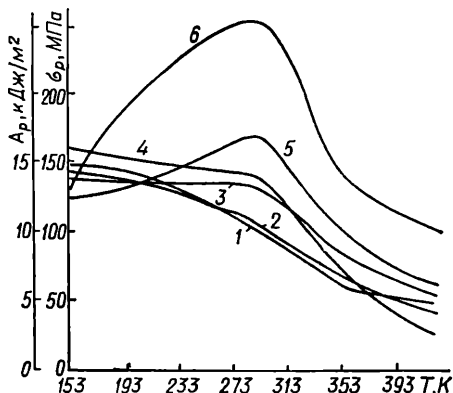


Рис. 7.11. Температурные зависимости σ_p (1—3) и A_p (4—6) для термообработанных пленок полиарилата (1, 4) и его смесей с 20 мас. ч. ЭД-20 (2, 5) и ПРЭ-30/70 (3, 6)

Прогрев композиций при 453 К, приводящий к химическому взаимодействию ЭО с полиарилатом, в еще большей степени усиливает это сцепление.

Сетки на основе ПРЭ и полиарилата превосходят по прочности композиции на основе немодифицированной смолы и сам полиарилат в очень широкой области температур (рис. 7.11). Лишь при очень низких температурах испытания, когда каучуковая фаза претерпевает стеклование, свойства системы на основе ПРЭ резко снижаются, приближаясь к таковым композиций, содержащих обычную ЭС.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что отверждение ЭКК полигетероариленами приводит к формированию двухфазных систем, характеризующихся хорошим комплексом механических свойств в широком температурном диапазоне.

7.5. Исследование эпоксидных полимеров, модифицированных олигокарбонатами и олигосульфонами

Ароматический поликарбонат на основе бисфенола А, выпускаемый отечественной промышленностью под названием дифлон, является крупнотоннажным полимером. Он относится к литьевым термопластам конструкционного назначения и характеризуется довольно высокими

Т а б л и ц а 7.2. Свойства эпоксидных композиций, модифицированных олигокарбонатами *

Содержание модификатора, мас. ч.	ϵ_p , %	σ_p , МПа	E , МПа	T_c , К	τ_p , МПа	$\sigma_{p.o.}$, МПа
0	6,0	40,4	630	329	19,1 ** 2,0	34,5 2,2
1	6,1	41,5	590	448	18,1 2,8	37,6 4,3
3	6,1	43,5	820	358	18,8 3,1	43,1 5,5
5	6,1	45,7	820	383	18,5 3,3	35,5 5,2
10	5,9	44,6	770	373	18,1 2,5	31,6 4,6

* Образцы отверждены полнамидом ПО-300 по режиму 395 К/264 ч.

** В числителе даны значения, полученные при 295, в знаменателе — при 423 К.

механическими, диэлектрическими и оптическими свойствами [29], что обуславливает его широкое применение в электронной, электрорадиотехнической и других отраслях народного хозяйства. Вместе с тем в процессе производства поликарбоната образуется заметное количество (от 5 до 8 %) олигомерных продуктов, которые нельзя использовать в качестве исходного материала для получения литьевых и пленочных изделий. Учитывая актуальность практического применения

этих продуктов, была предпринята попытка использования олигокарбонатов для модификации ЭС и исследованы физико-механические и адгезионные свойства отверждающихся систем [30].

Как следует из представленных в табл. 7.2 данных, введение олигокарбонатов позволяет значительно повысить T_c , τ_b , $\sigma_{p.0}$ и когезионные показатели. Зависимости σ_p , $\sigma_{p.0}$, E , T_c от количества олигокарбонатов носят экстремальный характер, причем оптимуму свойств соответствует сравнительно небольшое содержание олигокарбонатов (от 3 до 5 мас. ч.). Деформация ϵ_p и адгезионная прочность τ_b , измеренная при комнатной температуре, мало чувствительны к содержанию олигокарбонатов. Вместе с тем τ_b , измеренная при 423 К, у композиций, содержащих олигокарбонаты, выше, чем у исходной (немодифи-

Т а б л и ц а 7.3. Свойства олигосульфонов

Марка	Молекулярная масса	Параметр растворимости, (Дж/см ³) ^{0,5}	Температура размягчения, К	
			В капилляре	По термомеханическому методу
Б-3-К *	1200	20,3	425—431	423
Б-6-К	2500	20,3	431—438	433
Б-10-К	4700	20,4	450—456	451
Б-50-К	22 500	20,4	—	466
Б-3-Ф	1480	20,9	427—432	436
Б-30-Ф	13 500	20,6	—	463
Б-100-Ф	44 500	20,4	—	478

* Образцы с индексом «К» содержат концевые карбоксильные, «Ф» — фенольные группы.

цированной) композиции. Причем максимальное значение этого параметра наблюдается при содержании олигокарбонатов 5 мас. ч., т. е. для системы с наибольшей T_c .

Перейдем теперь к рассмотрению свойств ЭП, содержащих в качестве модифицирующей добавки олигосульфоны, которые в сравнении с олигокарбонатами характеризуются более низкой температурой (197 и 203 К) проявления вторичного релаксационного периода, а температура стеклования (α -переход), наоборот, у них выше (примерно на 30 К для образцов одной и той же молекулярной массы [31]). Свойства использованных в настоящем исследовании олигосульфонов представлены в табл. 7.3.

Результаты термомеханического анализа показывают (рис. 7.12), что введение олигосульфонов способствует повышению T_c ЭП, причем в наибольшей степени эффект проявляется в области малых добавок (до 3—5 мас. ч.). В случае 5—20 мас. ч. T_c мало чувствительна к количеству олигосульфона. При этом на концентрационных зависимостях T_c наблюдается максимум, интенсивность которого возрастает с увеличением молекулярной массы олигосульфона. По абсолютной величине T_c возрастает с молекулярной массой, достигая наибольшего значения для Б-10-К (в этом случае удается повысить T_c на 27 К), а затем убывает в области больших значений молекулярной массы. Указанная тенденция имеет место и для термообработанных пленок,

только для них максимумы на концентрационных зависимостях T_c выражены более отчетливо, хотя наибольшее увеличение теплостойкости не превышает 20 К.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Как видно из рис. 7.13, введение олигосульфонов приводит к снижению деформации образцов в высокоэластическом состоянии ($\epsilon_{в.э}$), что указывает на увеличение плотности химической сетки в ЭП. При этом $\epsilon_{в.э}$ вначале убывает с ростом молекулярной массы олигосульфонов, достигая минимального значения (что соответствует максимуму n_c) для Б-10-К, при использовании которого удается добиться наибольшего повышения теплостойкости, а затем для Б-50-К несколько возрастает, а T_c , наоборот, убывает. Таким образом, добавка олигосульфона способ-

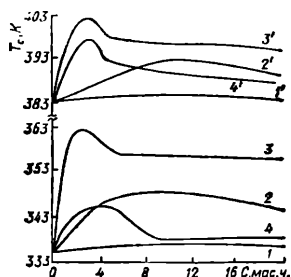


Рис. 7.12. Зависимость T_c от содержания олигосульфонов Б-3-К (1, 1'), Б-6-К (2, 2'), Б-10-К (3, 3') и Б-50-К (4, 4'). Образцы отверждены по режимам I (1—4) и II (1'—4')

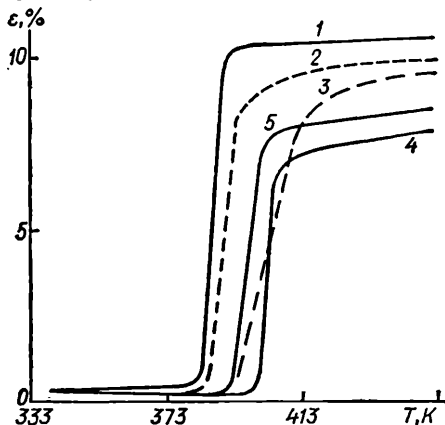


Рис. 7.13. Термомеханические кривые для исходного ЭП (1) и модифицированного 10 мас. ч. олигосульфонов Б-3-К (2), Б-6-К (3), Б-10-К (4), Б-50-К (5)

ствует увеличению плотности химической сетки в отвержденной ЭС, вследствие чего возрастает и T_c . Помимо увеличения плотности поперечного сшивания повышение T_c при введении олигосульфона обусловлено также тем, что композиция обогащается более теплостойким компонентом по сравнению с самой матрицей. В соответствии с правилом смесей это приращение T_c должно составить 9 К. Наконец, определенный вклад в увеличение теплостойкости (а также упрочнение эпоксидной матрицы) должны вносить и дополнительные водородные связи, образующиеся в ЭП при введении олигосульфона, между молекулами последнего, ЭО и От.

Следует отметить, что полученные нами результаты на первый взгляд находятся в противоречии с данными работы [32], где показано, что добавка полисульфонов не приводит к повышению T_c . Более того, в ряде случаев наблюдалось даже некоторое снижение теплостойкости. Это было связано автором с уменьшением n_c из-за того, что молекулы полисульфона препятствуют вступлению части ЭГ ЭО в реакцию отверждения. Хотя в цитируемой работе отсутствуют сведения о молекулярной массе использованных полисульфонов (марок ICI 100P и

300Р), на основании указанного значения их температуры размягчения (498 К) можно заключить (см. табл. 7.3), что она была весьма значительной (по крайней мере выше 50 000). Тогда с учетом выявленной нами тенденции к снижению T_c и n_c при увеличении молекулярной массы для олигосульфонов с $M > 5000$ можно предположить не противоречие, а соответствие нашим полученным и описанным автором [32] данным.

Помимо увеличения теплостойкости модификация ОС дает возможность существенно улучшить деформационно-прочностные свойства и адгезионные характеристики ЭП (табл. 7.4). При этом параметр

Таблица 7.4. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства ЭП, модифицированных олигосульфонами с концевыми карбоксильными группами

Олигосульффон		σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	A_p , кДж/м ²	a , кДж/м ²	τ_b (МПа) при T, K		$\sigma_{p.o}$ (МПа) при T, K	
Марка	Содер- жание, мас. ч.						293	423	293	423
Б-3-К	0	53,7 *	5,3	1,12	2,65	3,5	20,3	2,4	40,0	2,5
		61,1	5,1	1,20	2,60					
	1	60,2	5,8	1,20	3,05	3,6	20,9	3,6	40,5	5,3
		62,9	5,7	1,32	3,05					
	3	64,6	6,4	1,28	4,03	3,8	21,7	6,1	40,5	5,7
		64,2	7,0	1,39	3,80					
	5	69,1	7,5	1,31	4,4	4,5	21,8	7,2	42,1	7,4
		66,7	8,1	1,44	4,4					
	7	70,0	8,4	1,30	4,9	4,9	19,6	8,0	40,3	7,3
		68,8	8,8	1,45	5,2					
	10	68,6	9,0	1,29	5,2	6,0	16,9	7,0	37,4	8,1
		70,5	6,8	1,42	4,2					
	15	63,1	8,1	1,25	4,5	4,1	16,4	6,4	34,8	5,3
		55,2	5,4	1,40	2,5					
20	65,4	7,2	1,21	4,1	3,2	15,3	5,7	32,6	5,2	
	51,2	4,3	1,38	2,0						
Б-6-К	1	60,8	6,3	1,21	3,1	—	21,3	—	42,7	—
		66,7	5,9	1,55	3,4					
	3	67,3	8,2	1,30	4,7	—	23,1	—	45,8	—
		72,4	7,7	1,57	4,5					
	5	71,3	8,6	1,41	5,2	—	24,4	—	47,4	—
		74,7	8,7	1,55	5,5					
	7	72,7	8,6	1,47	5,3	—	24,5	—	47,6	—
		69,6	7,7	1,56	4,6					
	10	67,9	7,0	1,43	4,1	—	24,7	—	46,9	—
		68,8	6,3	1,49	3,7					
	15	66,2	5,8	1,33	3,4	—	25,1	—	45,8	—
		66,3	6,1	1,45	3,4					

Олигосульфон		σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	A_p , кДж/м ²	a , кДж/м ²	τ_b (МПа) при T, K		$\sigma_{p.0}$ (МПа) при T, K	
Марки	Содержание, мас. ч.						293	423	293	423
Б-10-К	20	67,1 62,8	5,7 6,1	1,36 1,40	3,2 3,2	—	24,8	—	44,2	—
	1	62,8	6,4	1,39	3,1	3,9	21,8	2,8	44,1	3,6
		76,7	5,5	1,58	3,8					
	3	69,3	7,7	1,65	4,5	4,5	24,9	4,1	50,3	9,1
		75,1	6,6	1,62	4,3					
	5	75,7	9,2	1,46	5,9	5,1	26,5	8,5	52,4	11,3
		73,3	7,4	1,66	4,6					
	7	67,3	9,8	1,31	5,5	5,8	29,8	6,8	54,2	12,7
		72,1	7,9	1,68	4,8					
	10	62,7	8,4	1,33	4,6	6,2	29,6	6,0	55,7	9,1
71,3		7,5	1,59	4,6						
15	66,7	6,8	1,36	3,9	5,3	27,2	4,5	52,9	3,8	
	70,1	6,2	1,56	3,8						
20	70,2	5,4	1,40	3,2	3,8	24,1	3,9	49,1	3,4	
	67,7	5,9	1,54	3,0						
Б-50-К	1	65,8	8,4	1,37	4,6	—	24,0	4,3	39,8	6,4
		68,6	5,3	1,45	3,0					
	3	69,3	7,9	1,40	4,5	—	21,3	6,8	40,6	12,3
		67,9	5,8	1,49	3,3					
	5	63,3	7,5	1,35	4,0	—	20,6	5,5	41,5	9,2
		67,4	6,2	1,45	3,4					
	7	59,4	7,0	1,30	3,4	—	20,3	4,5	38,6	4,3
		67,0	6,4	1,39	3,5					
	10	50,8	6,3	1,23	2,7	—	19,1	4,5	35,7	3,2
		63,6	5,8	1,34	3,3					
15	49,2	5,1	1,15	1,9	—	18,0	4,2	34,2	3,3	
	55,2	4,7	1,35	2,1						
20	49,4	3,3	1,09	1,4	—	16,5	4,0	32,1	3,5	
	53,1	3,2	1,35	0,8						

* В числителе даны значения для образцов, отвержденных при комнатной температуре, в знаменателе — для термообработанных образцов.

σ_p довольно сложно зависит от содержания олигосульфона. В области малых добавок он резко возрастает с образованием максимума, величина которого, как и в случае T_c , зависит от молекулярной массы олигосульфона (причем наибольшую прочность имеет образец, содержащий Б-10-К). Далее при увеличении количества олигосульфона σ_p уменьшается (с тем большей скоростью, чем выше молекулярная масса), после чего для олигосульфонов с $M=4700$ несколько возрастает

(особенно ощутимо для Б-10-К), а для Б-50-К остается практически на одном уровне.

Примерно такой же характер имеют концентрационные зависимости модуля упругости, с той лишь разницей, что в диапазоне больших содержаний олигосульфона увеличение E наблюдается только для Б-10-К. Для других сульфонов E либо мало изменяется (Б-6-К), либо уменьшается (Б-3-К и Б-50-К), однако это происходит с меньшей скоростью, чем в области промежуточных количеств. Зависимости ϵ_p и A_p также имеют экстремальный характер, причем и для этих показателей количество олигосульфона, при котором они максимальны, определяется молекулярной массой последнего. По абсолютной величине наибольший эффект достигается при использовании Б-10-К.

Как следует из данных, представленных в табл. 7.4, оптимальным различным свойствам соответствуют не-

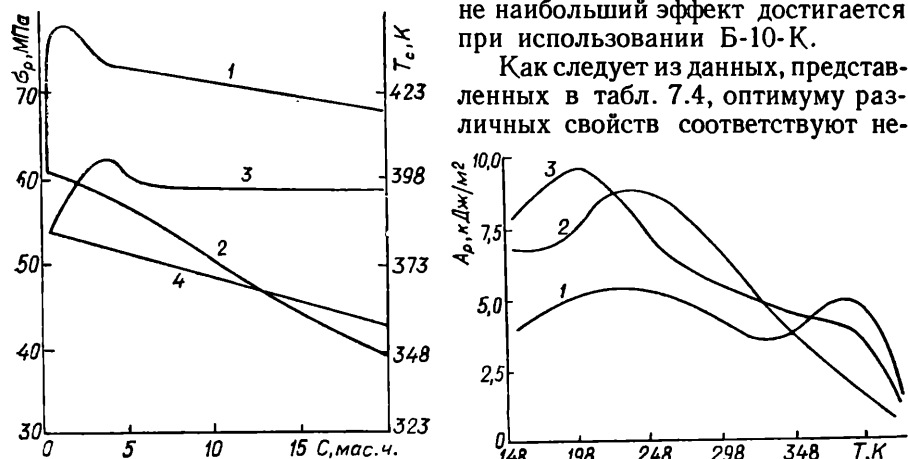


Рис. 7.14. Зависимости σ_p (1, 2) и T_c (3, 4) от содержания олигосульфона Б-10-К (1, 3) и каучука СКД-КТР (3, 4) в ЭО ЭД-20, отвержденном УП-583Т по режиму II. 3, 4 — продукты ПРЭ

Рис. 7.15. Температурные зависимости параметра A_p для ЭП, модифицированного 20 мас. ч. Б-10-К (1), каучука СКД-КТР (2) и ЭКК (продукт ПРЭ-80/20), содержащей 10 мас. ч. олигосульфона Б-10-К (3)

сколько различающиеся количества олигосульфона. Для прогретых пленок величина эффекта несколько ниже и оптимальные свойства достигаются при меньшем по сравнению с отверждением без подвода тепла содержании. Модификация ЭО олигосульфонами благоприятно отражается и на их адгезионных свойствах (см. табл. 7.4). Особенно рельефно это проявляется при повышенной температуре испытания.

Результаты проведенных экспериментов позволили заключить, что природа концевых групп не сказывается существенно на величине модифицирующего эффекта. Некоторое отличие наблюдается только в значениях E и $\sigma_{p,0}$, измеренного при 423 К.

Использование в эпоксидных композициях олигосульфонов способствует повышению их работоспособности в условиях развития статических (долговременных) релаксационных процессов. В наибольшей степени это характерно для образцов, содержащих Б-10-К, что легко

объясняется формированием в них более плотной химической сетки в эпоксидной матрице.

Эффект значительного увеличения A_p для смесей ЭП с олигосульфонами дает основание предположить, что введение последних должно способствовать повышению ударной прочности. Результаты прямого измерения удельной ударной вязкости подтверждают это предположение (см. табл. 7.4). Вместе с тем нами отмечалось, что высокой ударопрочностью характеризуются материалы, имеющие интенсивный вторичный переход. Однако, как свидетельствуют данные динамической механической спектроскопии, введение олигосульфонов не только не усиливает, но, наоборот, даже несколько ослабляет интенсивность β -перехода в ЭС (отметим, что в уже упоминавшейся работе [32] также наблюдалось подобное явление, однако при этом не происходило повышения ударной вязкости).

Таким образом, выявленный нами эффект увеличения динамической прочности ЭП при модификации их олигосульфонами нельзя объяснить поглощением энергии за счет кратковременных релаксационных процессов. Отсутствие корреляции между ударной прочностью и интенсивностью релаксационных переходов в стеклообразном состоянии является исключением из общепринятого положения, однако не единственным. Примером может служить поли-2,5-диметил-1,4-фениленоксид, который имеет очень слабый переход вблизи 273 К, однако сохраняет высокие свойства вплоть до 173 К.

Представляло интерес произвести сравнительную оценку модифицирующего действия олигосульфонов и жидких карбоксилатных каучуков. Как следует из рис. 7.14, по величинам когезионной прочности и теплостойкости эпоксидно-сульфоновые смеси имеют ощутимое преимущество над эпоксидно-каучуковыми. Однако из-за меньшей деформативности (ср. рис. 5.2, кривая 2, и табл. 7.4) значение работы разрушения для первых меньше (рис. 7.15) при всех температурах испытания ниже T_c эпоксидно-каучукового полимера. В этом температурном диапазоне зависимости $A_p - T$ для обеих систем имеют экстремальный характер с максимумом около 230 К, в котором параметр A_p для композиции, содержащей каучук, больше примерно в 1,6 раза. Но в случае такой композиции значения A_p после максимума весьма быстро убывают с ростом температуры, тогда как для эпоксидно-сульфоновой смеси после некоторого уменьшения в диапазоне $230 < T < 325$ К этот параметр в дальнейшем снова возрастает с образованием еще одного максимума вблизи T_c данной системы. Вследствие этого при $T > 350$ К ЭП, содержащие олигосульфоны, превосходят по ударопрочности композиции с каучуком (в точке максимума (примерно при 380 К) более чем в два раза). Значительного эффекта по увеличению работоспособности ЭП при действии динамических нагрузок удается достичь при совместном использовании обоих модификаторов (рис. 7.15, кривая 3). Обращают внимание высокие значения A_p для ЭКК, содержащей олигосульфоны, в области повышенных и особенно пониженных температур.

Влияние жидких сред на свойства эпоксидных полимеров

Воздействие жидких сред значительно осложняет картину разрушения материалов по сравнению с разрушением в вакууме или на воздухе. Кинетика разрушения в этом случае может определяться [1—7] не только частотой термических флуктуаций связей, ускоряемых действующими в вершине разрушающей трещины напряжениями, но также процессами поверхностного, объемного, физического и химического взаимодействия полимера и среды, растворения и резкого ослабления ММВ в полимере, скоростью проникания среды к перенапряженным участкам полимерного образца и т. п.

Вода приводит к весьма существенному снижению физико-механических свойств эпоксидных композиционных материалов [8—10]. При этом она может оказывать пластифицирующее влияние на матрицу, изменяя ее свойства, или, как происходит наиболее часто, атаковать поверхность раздела субстрат — матрица, вызывая ее разрушение. Стремление уменьшить чувствительность композиций к влаге является основной причиной использования силанов или других аппретов, увеличивающих адгезию смолы к стеклу [11—13]. Кроме общей тенденции ухудшения физических свойств при воздействии воды могут наблюдаться более сложные специфические эффекты [14—24]. Ди Бенедетто и Вомбах [14] обнаружили, что погружение в воду на короткое время ЭП, наполненных стеклянными шариками, увеличивает их податливость и ударную вязкость, тогда как погружение на длительное время приводит к уменьшению последней. Сложное влияние воды также отметили Мэнсон и Чу [18] при исследовании ЭП, содержащих стеклянные шарики: в присутствии воды вторичный релаксационный максимум смещается в сторону более высоких температур (антипластификация), хотя основной максимум T_c сдвигается в сторону более низких температур (пластификация).

Систематическое исследование влияния воды на физико-механические и релаксационные свойства ЭП проведено в работах [25—29].

Результаты исследования влияния воды на термомеханические свойства композиций, отвержденных бисимидазолином УП-0639 и аминофенолом УП-583 по режимам I (293 К/240 ч), II (293 К/240 ч + 393 К/3 ч) и III (293 К/240 ч + 423 К/3 ч), представлены на рис. 8.1 и в табл. 8.1. Видно, что для образцов, полученных по режиму I, незначительное смещение переходной области, соответствующей расстекловыванию полимера, в сторону меньших температур из-за пластифици-

цирующего воздействия сорбированной влаги наблюдается только при весьма малых временах выдержки в воде t_v (порядка 3—5 ч). При дальнейшем увеличении времени экспозиции параметр T_c начинает возрастать, особенно интенсивно в области 10—240 ч, где среднее приращение T_c составляет примерно 0,1 К за 1 ч старения в воде.

Из рис. 8.1 следует также, что наряду с ростом T_c происходит довольно значительное уменьшение деформации образца в высокоэластическом состоянии по мере увеличения времени пребывания его в воде. Это свидетельствует о возрастании густоты пространственной сетки

Т а б л и ц а 8.1. Влияние воды на свойства ЭП

Параметр	Тип От	Режим отверждения	Время выдержки в воде, ч			
			0	24	240	2320
Водопоглощение, %	УП-0639	I	0	4,3	89,6	12,2
		II	0	1,85	7,7	11,8
		III	0	1,4	8,0	10,4
	УП-583	I	0	1,7	3,5	4,2
		III	0	2,1	4,0	4,3
Температура стеклования, К	УП-0639	I	337	341	365	366
						340 *
		III	377	362	359	345
						365
	УП-583	I	338	351	356	345
						345
	III	385	383	381	365	
					381	
Молекулярная масса M_c , кг/моль	УП-0639	I	1280	1165	874	773
						1250
		III	759	681	657	559
						667
	УП-583	I	1618	780	742	652
						1351
	III	650	576	543	550	
					645	

* В знаменателе даны значения для случая старения на воздухе.

в полимере. Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом. Сорбированная полимером влага ослабляет физические связи, что приводит к увеличению интенсивности молекулярного движения. Вследствие этого повышается вероятность контакта непрореагировавших реакционноспособных групп и, следовательно, образования дополнительных химических сшивок.

В случае старения образцов на воздухе наблюдаемые изменения параметров T_c и M_c (см. рис. 8.1, табл. 8.1) крайне незначительны (причем их в большей мере можно также отнести к эффекту, связан-

ному с действием влаги, сорбированной из окружающей среды). Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о существенном ускорении процесса отверждения ЭП в воде на глубоких стадиях превращения. При этом за сравнительно малое время достигаются значения параметров M_c и T_c , близкие к таковым для термообработанных образцов (см. табл. 8.1). Следовательно, выдержку ЭП в воде с последующей сушкой можно рассматривать как перспективный способ получения предельно отвержденных материалов со стабильными свойствами без воздействия повышенных температур, при которых возможно протекание нежелательных термодеструктивных процессов.

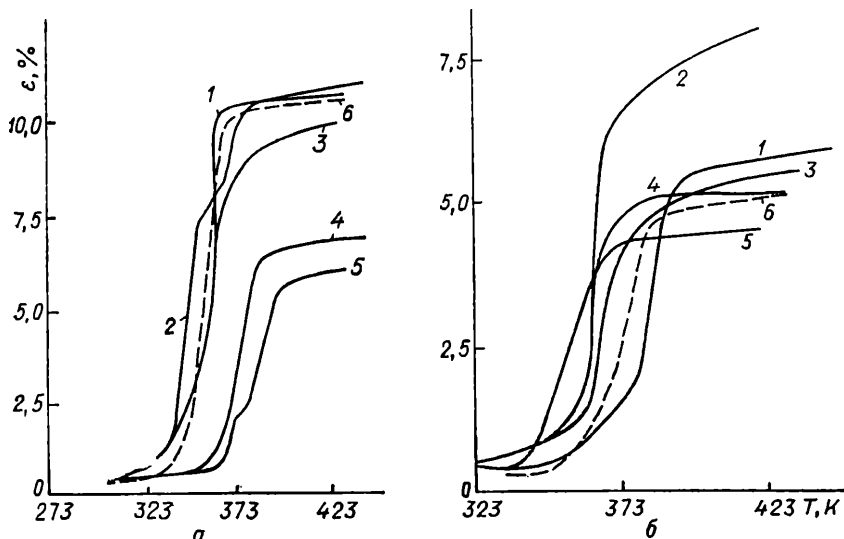


Рис. 8.1. Термомеханические кривые, полученные для композиции ЭД-20: УП-0639, отвержденной по режимам I (а) и II (б):

1 — исходная композиция; 2—5 — выдержка в воде; 6 — на воздухе. Время старения: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 24; 4 — 240; 5, 6 — 1320 ч

Для образцов, подвергнутых прогреву, наблюдается несколько отличная картина (рис. 8.1, б). Хотя и в данном случае имеется наложение эффектов пластификации и доотверждения (величина M_c , как видно из табл. 8.1, убывает по мере увеличения времени экспозиции образцов в воде), влияние первого явно преобладает. Это находит отражение в постоянном снижении температуры T_c с течением времени t_n , причем особенно резко T_c убывает в первые сутки выдержки постотвержденного образца в воде. Интересно, что для термообработанного полимера уменьшение теплостойкости во времени наблюдается даже при старении на воздухе (что, по-видимому, связано с пластифицирующим действием влаги, сорбированной из воздуха). Вследствие этого его теплостойкость через достаточно длительное время (1320 ч) пребывания не только в воде, но и на воздухе становится ниже (см. табл. 8.1), чем образца, полученного по режиму I после его экспонирования в воде. Можно предположить, что для обеспечения более высокой

работоспособности ЭП в водной среде следует стремиться к достижению некоторой оптимальной, достаточно отличной от предельной полноты отверждения.

В свете высказанного предположения о наложении эффектов пластификации и доотверждения полимеров становится понятным изменение предельных механических свойств под воздействием воды (рис. 8.2). При малых временах t_b действие сорбируемой влаги направлено главным образом на ослабление ММВ в образце, вследствие чего снижается его прочность и растет деформативность. (Некоторый рост параметра σ_p при значениях $t_b \leq 1,5$ ч можно объяснить уменьшением внутренних напряжений в материале.) При значительных временах

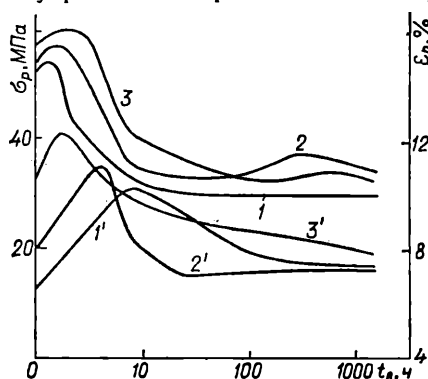


Рис. 8.2. Зависимости σ_p (1—3) и ϵ_p (1'—3') от длительности экспозиции t_b для композиции ЭД-20: УП-0639, отвержденной по режимам I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3')

t_b , когда количество поглощенной воды становится достаточно большим и развивается весьма интенсивное молекулярное движение, превалируют процессы доотверждения, приводящие к увеличению плотности поперечного сшивания и как следствие — к снижению деформативности образца и некоторому возрастанию показателя прочности.

Как следует из рис. 8.2, интенсивность максимума ϵ_p и время t_b , по истечении которого он наблюдается, зависят от режима получения полимера. С повышением температуры отверждения максимум смещается в сторону меньших значений t_b , а его интенсивность падает.

Подобный характер изменения ϵ_p можно объяснить следующим образом. Увеличение температуры отверждения приводит к формированию химической сетки с большей степенью поперечного сшивания. При этом уменьшается длина участка цепи между узлами сшивки и, следовательно, снижается свобода конформационных перестроек, что приводит к реализации в полимере более слабого ММВ. Поэтому в случае образцов, подвергнутых постотверждению, для ослабления физических связей требуется существенно меньшее по сравнению с композицией, полученной по режиму I, количество влаги, а значит, и меньший промежуток времени экспозиции (даже при более низкой скорости водопоглощения для них) в водной среде. Аналогичный характер изменения показателей σ_p и ϵ_p наблюдался и для других типов От и ЭО.

На рис. 8.3 представлен графически вид температурных зависимостей $\lg \delta$ и G' для образцов, полученных по режимам I и II и подвергнутых различным условиям старения. Видно, что независимо от способа отверждения полимеров вторичный релаксационный переход по мере увеличения времени воздействия воды расширяется, а его максимум несколько смещается в сторону более низких температур, что согласуется с данными работы [19]. После сушки образцов интен-

сивность β -пика понижается (кривая 4), а его вершина смещается в сторону более высоких температур. Эти изменения можно связать с увеличением плотности химической сетки под влиянием воды, что приводит к ограничению свободы вращения оксиэфирного элемента цепи, ответственного за проявление β -релаксации в ЭП.

Влияние воды на α -переход более значительно. На левой ветви соответствующей кривой как для непрогретых, так и для термообработанных образцов появляется плечо, связанное с пластифицирующим действием сорбированной воды. Интенсивность плеча повышается по

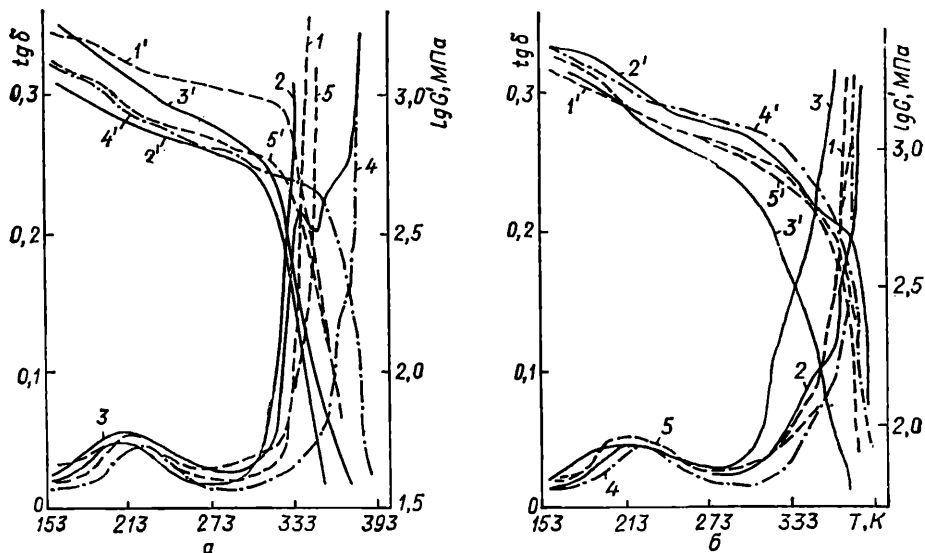


Рис. 8.3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—5) и $\text{lg } G'$ (1'—5') для композиции ЭД-20: УП-0639, отвержденной по режимам I (а) и II (б):

1, 1' — исходный образец; 2, 2', 3, 3' — выдержка в воде; 4, 4' — то же с последующей сушкой в эксикаторе в течение 24 ч; 5, 5' — выдержка на воздухе. Время старения: 1, 1' — 0; 2, 2' — 3; 3, 3' — 5, 5' — 240 ч

мере увеличения t_b , т. е. с ростом количества поглощенной влаги. Более отчетливо это проявляется для термообработанных полимеров (рис. 8.3, б, кривые 2 и 3). После сушки образцов в эксикаторе плечо практически полностью вырождается, а сам α -переход смещается к более высоким температурам. Особенно существен этот сдвиг, обусловленный доотверждением, для полимера, полученного по режиму I. Что касается модуля G' , то для непрогретого образца в стеклообразном состоянии он при малых временах t_b довольно сильно падает (рис. 8.3, а, кривая 2) по сравнению с исходным образцом (кривая 1), а затем несколько возрастает (кривая 3). В случае термообработанного полимера динамический модуль сдвига, наоборот, при малых временах t_b увеличивается, а при длительном старении снижается.

Влияние воды на свойства ЭКК показало [25], что скорость снижения σ_p определяется главным образом природой отверждающего агента и мало зависит от количества модификатора и содержания в нем

акрилонитрила. Положение максимума на зависимости ϵ_p — t_B определяется количеством эластомера. По мере увеличения содержания каучука максимум ϵ_p смещается в сторону меньших времен экспозиции.

Отметим, что, хотя величина максимума по абсолютному значению прямо пропорциональна количеству введенного модификатора, в относительных единицах получается обратная закономерность: максимальное значение ϵ_p образцов, выдержанных в воде, превосходит соответствующий показатель «сухих» образцов в два раза для немодифицированного полимера, содержащего 20 мас. ч. каучука, и только в 1,4 раза — для полимера, содержащего 40 мас. ч. эластомера.

Это можно объяснить следующим образом. В ЭКК благодаря наличию гибких цепей эластомера, обеспечивающих большую свободу конформационных перегруппировок, достигается существенная глубина превращения уже в «сухих» образцах. В результате процесс доотверждения успевает реализоваться за более короткое время. Поскольку при этом сорбция воды еще не приобретает равновесного значения, продолжающееся увеличение количества влаги в образце вновь приводит к возрастанию ϵ_p .

С повышением температуры среды, где выдерживается образец, время, по истечении которого практически завершается процесс доотверждения, уменьшается. Об этом свидетельствует смещение максимумов параметров σ_p и E в сторону меньших значений (рис. 8.4). Так,

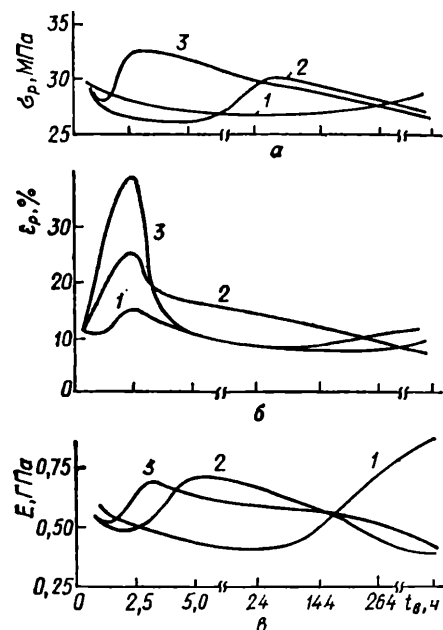
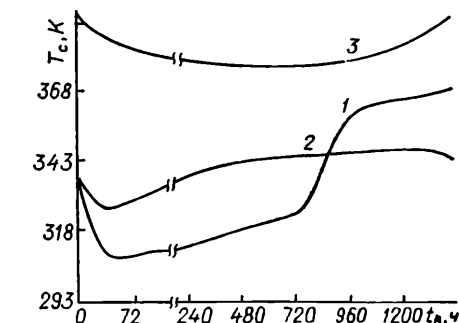


Рис. 8.4. Зависимости σ_p (а), ϵ_p (б) и E (в) от времени t_B , полученные для композиции ЭД-20: СКД-КТР (20 мас. ч.), отвержденной ПЭПА, после экспозиции в воде при температурах 293 (1), 313 (2) и 333 К (3)

Рис. 8.5. Зависимость T_c от времени старения в воде для композиций на основе дианового олигомера, модифицированного 20 мас. ч. каучука СКД-КТР. Отверждающие агенты УП-0639 (1) и УП-583Т (2, 3):

1, 2 — отверждение без подвода тепла; 3 — термообработанный образец



достигаются), то при температуре 313 К процесс доотверждения наиболее интенсивно проходит в более узком диапазоне: $5 < t_b < 24$ ч, а при 343 К — $1 < t_b < 3$ ч, после чего снова начинает превалировать эффект пластификации. Интересно, что при этом положение максимума на зависимости $\epsilon_p - t_b$ остается практически неизменным, однако абсолютная величина деформации растет пропорционально температуре водной среды.

Наложение эффектов пластификации и доотверждения имеет место при экспозиции образцов и в других жидких средах. Особенно рельефно это проявляется для этанола, что может быть связано с существенно большей сорбцией его по сравнению с другими жидкостями. Выдержка

Т а б л и ц а 8.2. Влияние воды на температуру стеклования эпоксидно-каучуковых полимеров с разным соотношением смолы и От

От	Соотношение аминных и эпоксидных групп	T_c «сухого» образца, К	Водопоглощение, %	$T_{c_{1,2}}^{\text{экс}}$, К	$T_{c_{1,2}}^{\text{расч}}$, К
УП-583Т	1 1,5	326	0,93	324	323
	1 1	336	1,22	327	330
	1,5 1	329	4,83	310	313
УП-0639	1 1,5	348	5,9	328	320
	1 1	335	9,3	316	296
	1,5 1	323	32,9	277	213

ЭКК в жидкой среде приводит также к изменению их температуры стеклования (рис. 8.5). Видно, что ход кривой $T_c - t_b$ аналогичен зависимости $\sigma_p - t_b$. При малых временах t_b параметр T_c резко снижается, а затем монотонно возрастает по мере увеличения времени пребывания образцов в воде. При достаточно длительных временах экспозиции (около 1000 ч) достигаются значения указанных параметров более высокие, чем для исходного «сухого» образца. Аналогичный характер изменения T_c наблюдается и для термообработанного образца. Однако в этом случае период начального убывания теплостойкости растянут во времени (до 720 вместо 24 ч для композиций, отвержденных без подвода тепла), что может быть обусловлено меньшими скоростью водопоглощения и числом непрореагировавших функциональных групп в термообработанном образце.

Как известно, температуру стеклования пластифицированной системы $T_{c_{1,2}}$ можно рассчитать в соответствии с уравнением Фокса [30]

$$\frac{1}{T_{c_{1,2}}} = \frac{W_1}{T_{c_1}} + \frac{W_2}{T_{c_2}},$$

где W_1 и W_2 — массовые доли полимера и пластификатора; T_{c_1} и T_{c_2} — их температуры стеклования, К.

Рядом исследований [31, 32] установлено, что переход, соответствующий растекловыванию воды, лежит в области температур от 135 до 139 К. Взяв среднее значение T_{c_2} (137 К), рассчитаем $T_{c_{1,2}}$ для ЭКК, выдержанных в воде в течение 24 ч, т. е. времени, при котором

максимально проявляется эффект пластификации (наибольшее уменьшение теплостойкости и прочности). Значения исходных величин для уравнения Фокса и результаты расчета представлены в табл. 8.2, из которой следует довольно хорошее соответствие между экспериментально определенными и расчетными значениями. Исключение составляют композиции, отвержденные стехиометрическим или большим количеством бисимидазолина УП-0639 и характеризующиеся весьма высоким водопоглощением. Наблюдаемое для этих материалов существенное превышение экспериментальных значений над расчетными можно объяснить тем, что не вся сорбированная полимерными образцами влага диспергирована на молекулярном уровне — часть ее образует кластеры конечной протяженности, заполняющие микропустоты в образцах. Результаты электронно-микроскопических исследований поверхностей хрупкого скола образцов, содержащих сорбированную в процессе старения в воде влагу, подтверждают это предположение.

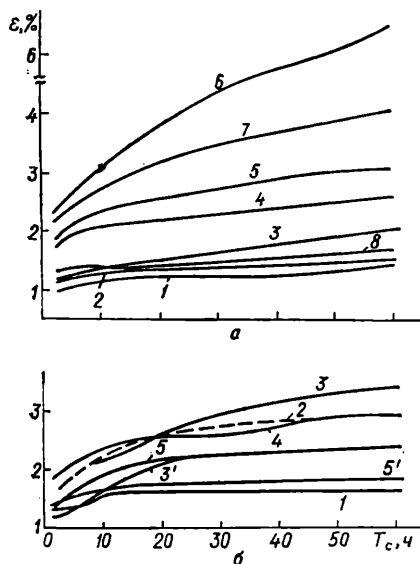


Рис. 8.6. Кривые ползучести для отвержденных при комнатной температуре (а) и термообработанных образцов (б) при различном времени старения:

а: 1 — 0; 2, 3 — 0,25; 4 — 1; 5 — 3; 6 — 24; 7, 8 — 240 ч; 1, 2, 4, 8 — испытание на воздухе; 3, 5 — 7 — в воде; б: 1 — 0; 2 — 0,25; 3, 3' — 3; 4 — 24; 5, 5' — 240 ч; 1, 3, 5 — испытание на воздухе; 2 — 5 — в воде

с повышением t_v наблюдается замедление процесса ползучести (кривые 7, 8). В результате образец, выдержанный в воде 10 сут (кривая 8), имеет существенно меньшую деформацию ползучести по сравнению с таковым, для которого t_v составляет 1 ч. Отметим, что при этом первый содержит почти в 4 раза больше сорбированной влаги, чем второй. Это еще раз подчеркивает, что при достаточно больших t_v преобладающую роль играют процессы увеличения плотности химической сетки, а не эффект пластификации.

Аналогичная картина (при меньшем диапазоне изменения свойств) наблюдается и при исследовании ползучести термообработанных образцов (рис. 8.6, б). Это свидетельствует о том, что и у прогретых композиций конверсия реакционноспособных групп не является полной. При этом по данным механической релаксометрии можно с

уравнения Фокса и результаты расчета представлены в табл. 8.2, из которой следует довольно хорошее соответствие между экспериментально определенными и расчетными значениями. Исключение составляют композиции, отвержденные стехиометрическим или большим количеством бисимидазолина УП-0639 и характеризующиеся весьма высоким водопоглощением. Наблюдаемое для этих материалов существенное превышение экспериментальных значений над расчетными можно объяснить тем, что не вся сорбированная полимерными образцами влага диспергирована на молекулярном уровне — часть ее образует кластеры конечной протяженности, заполняющие микропустоты в образцах. Результаты электронно-микроскопических исследований поверхностей хрупкого скола образцов, содержащих сорбированную в процессе старения в воде влагу, подтверждают это предположение.

В свете представления о наложении эффектов пластификации и доотверждения становится понятным наблюдаемый характер изменения статических релаксационных свойств ЭКК в зависимости от времени старения в воде.

Как видно из рис. 8.6, на котором представлена серия кривых ползучести для образцов, отвержденных при комнатной температуре, рост их деформативности по мере увеличения времени t_v происходит только в течение 24 ч. В дальнейшем

очень высокой точностью судить о завершенности химических превращений.

Подобный двойственный механизм воздействия жидких сред наблюдался нами не только для ЭП, но и для ряда сетчатых систем другой химической природы, в частности полиуретанового герметика СКУ-ДФ-2, метакриловой композиции. Таким образом, результаты проведенного исследования дают основание предположить, что выявленный двойственный механизм влияния воды и других жидких сред, связанный с наложением эффектов пластификации, приводящего к ухудшению физико-механических показателей и теплостойкости, и резкого ускорения процесса доотверждения, способствующего улучшению комплекса свойств, присущ, по-видимому, всем сетчатым системам, в которых в силу различных ограничений (значительное повышение вязкости после точки геля, стеклование и др.) типичной особенностью является неполная конверсия функциональных групп [33, 34].

Разработка и исследование эпоксидных клеев

Эпоксидные клеи обладают универсальными адгезионными свойствами. Несмотря на то что существует большое число марок этих клеев [1—3], непрерывно ведутся работы, направленные на дальнейшее повышение их технологических и эксплуатационных характеристик. Разработан ассортимент клеевых композиций с повышенной адгезией ко многим металлическим и неметаллическим субстратам, высокой ударпрочностью, водо-, масло-, топливостойкостью, которые в настоящее время находят применение в различных отраслях народного хозяйства [4—8].

9.1. Клеи для судоремонта и судостроения

В процессе эксплуатации рыбопромысловых и пассажирских судов приходится проводить ремонт в условиях плавания и в период междурейсовых стоянок. При этом использование традиционных способов ремонта (замена деталей, сварка) невозможно или затруднено. Применение полимерных клеев и связующих облегчает ремонт судна и обеспечивает его высокую надежность. Однако широкое использование таких материалов сдерживается из-за их высокой чувствительности к режимам склеивания и отверждения (ограничения по относительной влажности и температуре отверждения). На основании полученных данных и изучения условий эксплуатации были определены технологические требования к клеям, предназначенным для проведения текущего и аварийного ремонта в неблагоприятных погодных условиях.

Клеевые композиции должны отвечать следующим требованиям: состоять из компонентов, незначительно растворяющихся в воде, причем диспергированная в композициях вода не должна влиять на процесс отверждения; вытеснять воду с поверхности металла и стеклопластика; иметь такое соотношение смола : От, при котором возможные изменения содержания От вследствие вымывания водой одного из компонентов существенно не сказывались бы на когезионных и адгезионных свойствах полимера; быть технологичными при колебаниях температуры окружающей среды от 273 до 308 К и долговечными в условиях эксплуатации в воде. Ненаполненные клеевые композиции должны обладать минимальной вязкостью, позволяющей пропитывать стеклоткань при температуре окружающей среды 278—283 К.

Этим требованиям отвечают разработанные ранее эпоксидные клеи холодного отверждения марок УП-5-177 и УП-5-177-1 [9], а также акрилатный клей ВАК [10, 11], отверждающиеся в воде и на влажных поверхностях. Данные клеи широко применяются для ремонта изношенных и поврежденных металлических, деревянных конструкций судов, настила палубы, продольных и поперечных переборок, стенок рубок, надстроек, а также трубопроводов различных систем (охлаждения пресной и забортной воды, фановой, огнетушения и т. д.). Их использование позволило упростить технологию ремонта, увеличить срок службы и надежность судовых конструкций, сократить расход металла, стоимость ремонта и простой судов.

9.1.1. Высокопрочные клеи для металлов и стеклопластиков

Несмотря на целый комплекс положительных свойств, обуславливающих широкое применение указанных клеев в судоремонте, им присущ ряд существенных недостатков, которые часто служат непреодолимым барьером в деле расширения областей их внедрения. Для отвержденных эпоксидных клеев это прежде всего высокая хрупкость, что ограничивает их использование при действии ударных и вибрационных нагрузок, например в случае приклеивания пластика, предназначенного для защиты лопастей гребных винтов от коррозионно-эрозийных разрушений, возникающих при больших окружных скоростях вращения винта и скорости потока 25—35 м/с, а также для защиты и восстановления посадочных буртов блока цилиндров двигателей внутреннего сгорания. Что касается клея ВАК, то его основными недостатками являются многокомпонентность и малый срок хранения.

В связи с этим на основе ЭП, содержащих модифицирующие добавки жидких каучуков, нами был разработан [4, 5] ряд высокопрочных, стойких к действию ударных нагрузок клеев (марок УП-5-230, УП-5-231, УП-5-232 и УП-5-233) с широким температурным диапазоном эксплуатации (табл. 9.1 и 9.2). Отличительная особенность клеев УП-5-230 и УП-5-233 состоит в высокой скорости отверждения. При этом наибольший рост прочности клеевых соединений наблюдается в первые 15 ч отверждения (примерно до 18—20 МПа), хотя повышение этого показателя в результате доотверждения системы происходит приблизительно в течение месяца (до 33,5 МПа). По скорости набора прочности эти клеи можно отнести к группе быстроотверждающихся.

Разработанные клеи существенно (в 3—10 раз) превосходят по ударопрочности традиционные композиции марок УП-5-209, ВК-9, УП-5-177 и др.:

Марка клея	УП-5-177	УП-5-177-1	УП-5-230
Ударный сдвиг, см	9	6	48
Марка клея	УП-5-231	УП-5-232	УП-5-233
Ударный сдвиг, см	57	58	40

Клеи имеют достаточно хорошую водостойкость: уменьшение прочности при равномерном отрыве (табл. 9.3) после выдержки в воде в

Таблица 9.1. Свойства эпоксидных клеев

Марка	Режим склеивания	Склеиваемые материалы	$\sigma_{p.o}$ (МПа) при 293 К	τ_b МПа	σ_p МПа	Относительное удлинение, %	E, МПа
УП-5-230	7 сут при 295 К	Сталь/сталь	55,2	29,7	37,0 *	18,5 *	920 *
		Сталь/стеклопластик/сталь	51,4	—	—	—	—
УП-5-231	То же	Сталь/сталь	58,6	27,8	30,5 *	22,0 *	870 *
		Сталь/стеклопластик/сталь	53,2	—	—	—	—
УП-5-232	8 ч при 413 К	Сталь/сталь	85,3	35,3	85 **	6 **	5500 **
УП-5-233	7 сут при 295 К	Сталь/сталь	53,1	31,3	33,0 *	28,3 *	980 *
		Сталь/стеклопластик/сталь	48,5	—	—	—	—
		Сталь/стекло/сталь	31,3	—	—	—	—
		Алюминий/алюминий (анодированный)	—	23,5	—	—	—
		Сталь/резина/сталь	5,3 (разрушение по резине)	—	—	—	—

* Пленочные образцы толщиной 100 мкм.

** Блочные образцы.

Таблица 9.2. Зависимость адгезионной прочности клеев от температуры испытаний

Марка клея	τ_b^* (МПа) при T, К						
	92	293	353	398	423	473	573
УП-5-230	18,7	29,2	16,5	6,2	3,3	2,0	0,9
УП-5-231	19,2	28,5	17,2	9,2	3,5	2,1	1,0
УП-5-232	—	35,0	25,6	17,3	5,5	3,2	1,2
УП-5-233	14,5	30,0	20,5	13,5	4,0	2,3	1,0

* Склеиваемый материал — сталь Ст3.

течение 6 и 12 мес не превышает 10 и 20 %. Свойства разработанных композиций холодного отверждения (УП-5-230, УП-5-231 и УП-5-233) достаточно близки. Исключение составляет несколько меньшая ударная прочность клея УП-5-233. Вместе с тем этот адгезив обладает весьма существенным преимуществом по сравнению с клеями марок УП-5-230 и УП-5-231, а именно намного меньшей стоимостью (6,5 руб./кг против 20).

Проводились работы, направленные на повышение ударостойкости клея УП-5-233 при сохранении его низкой стоимости, следствием которых стало создание адгезива УП-5-233-1. Важным достоинством является его способность хорошо наноситься на влажные поверхности,

Таблица 9.3. Зависимость прочности при равномерном отрыве $\sigma_{p.o}$ (МПа) от времени пребывания в воде и на воздухе клеевых соединений

Марка клея	Исходная прочность	Воздух			Морская вода			Водопроводная вода			
		1 мес	3 мес	6 мес	1 мес	3 мес	6 мес	1 мес	3 мес	6 мес	12 мес
УП-5-230	54,3	54,5	56,5	56,3	54,0	54,1	49,8	53,4	51,6	51,2	45,8
УП-5-231	55,3	56,1	56,5	56,8	55,0	55,3	53,2	53,8	54,5	53,1	49,7
УП-5-232	83,0	83,0	82,0	81,5	80,0	77,5	73,5	81,3	77,0	74,3	67,2
УП-5-233	51,4	52,3	52,5	52,0	51,5	50,5	49,2	51,6	50,3	46,3	45,0

что позволяет производить процесс склеивания в неблагоприятных погодных условиях (дождь, туман) и под водой. Кроме того, клей обеспечивает достаточно высокую скорость отверждения даже при пониженных температурах. Адгезионные свойства клея УП-5-233-1 в

Таблица 9.4. Адгезионные характеристики клея УП-5-233-1

Параметр	Условия отверждения		
	293 К/168 ч	279 К/48 ч	293 К/168 ч, влажная поверхность
τ_b (МПа) при температуре, К			
93	16,8	17,2	14,0
293	30,5	18,5	14,6
423	3,9	1,8	2,3
573	1,0	0,2	0,3
$\sigma_{p.o}$ (МПа) при температуре, К			
173	150	148	—
293	48	34	—
$\sigma_{p.o}$ (МПа) после воздействия термоциклов (173—423 К)	50	50,5	—

зависимости от режимов отверждения и температуры испытания представлены в табл. 9.4. Обращают особое внимание крайне высокие значения показателя $\sigma_{p.o}$ (порядка 150 МПа), измеренные при 173 К. Возникающие при этом в клеевом шве остаточные напряжения незначительны и составляют не более 15 % его адгезионной прочности. Сочетание небольших величин $\sigma_{ост}$ и высоких значений $\sigma_{p.o}$ как при 293, так и при 173 К (стабильность последних после термоциклирования видна из табл. 9.4) позволяет сделать вывод, что клей УП-5-233-1 морозостоек.

Воздействие жидких сред практически не сказывается на величине $\sigma_{p.o}$ в случае отверждения клея при комнатной температуре. При

проведении отверждения в более жестких условиях (279 К/48 ч) длительная выдержка клеевых соединений способствует даже некоторому возрастанию адгезионной прочности, особенно значительному при старении образцов в бензине и масле (в числителе даны значения для случая воздействия в течение 6 мес, в знаменателе — 12 мес):

Условия отверждения	Исходная прочность, МПа	Вода	Масло	Бензин
279 К/48 ч	34	42/38	43/42	42/42
293 К/168 ч	48	49/46	50/49	48/46

Клей УП-5-233-1 стоек в условиях вакуума и термоциклирования, не вызывает коррозии склеиваемых материалов. После воздействия ударных и вибрационных нагрузок адгезионная прочность практически не изменяется.

На практике для уменьшения массы склеенных изделий и увеличения толщины клеевого шва (в тех случаях, если сложно подогнать

Т а б л и ц а 9.5. Влияние вспенивателя ГКЖ-94 и ПАВ ДС-10 на свойства клея УП-5-233-1

Содержание ГКЖ, мас. ч.	Содержание ДС-10, мас. ч.	$\sigma_{p.o}$ (МПа) через 24 ч отверждения	ρ^* , кг/м ³	Водопоглощение **, %	*** $\sigma_{сж}$ (МПа) при 25 %-й деформации
0	—	18,7	1060	0,13	—
1	—	4,2	610	0,74	15,9
2	—	2,4	445	3,41	7,0
2	2	3,2	467	2,08	7,2
2	5	3,0	501	1,93	8,8
2	8	2,6	467	—	6,8
2	12	2,3	360	—	3,3
4	—	1,8	345	4,65	5,1
6	—	1,0	280	14,4	2,6

* Кажущаяся плотность, измерена по методике [12, с. 215].

** Измерено через 24 ч по методике [12, с. 229].

*** Определено на образцах (30×30×30) ± 0,5 мм.

склеиваемые поверхности так, чтобы зазор между ними был равномерным и не превышал 0,2 мм) широко используется вспенивание клеевых композиций. В связи с этим нами были проведены исследования по выявлению влияния порофоров (вспенивателей) на когезионные и адгезионные параметры клея УП-5-233-1 (табл. 9.5). Вспенивание осуществляли с помощью гидрида кремнийорганической жидкости ГКЖ-94, количество которого варьировали от 0 до 6 мас. ч. на 100 мас. ч. смоляной части клея. Видно, что с помощью порофора удается существенно уменьшить плотность полимера. Причем наиболее интенсивное снижение ρ наблюдается при введении небольших (1—2 мас. ч.) количества ГКЖ-94. При более высоком его содержании сравнительно небольшое уменьшение ρ сопровождается заметным снижением адгезионной и когезионной прочности, а также водостойкости.

Улучшению комплекса свойств вспененных клеев способствует введение в их состав ПАВ. При модификации вспенивающейся компо-

зиции УП-5-233-1 синтанолом ДС-10 наблюдается весьма ощутимое увеличение ее адгезионной прочности и водостойкости (соответственно в 1,35 и 1,7 раза); несколько возрастает при этом показатель $\sigma_{сж}$.

9.1.2. Клей для дейдвудных уплотнений

В настоящее время для изготовления манжет дейдвудных уплотнений гребных валов широко используются резины на основе фторорганических каучуков. Это связано с их хорошими эксплуатационными свойствами, важнейшее из которых — стойкость к действию повышенных температур, масел, топлива, сильных окислителей и других агрессивных сред. Вместе с тем в силу невысокой поверхностной энергии склеивание фторкаучуковых материалов весьма затруднительно.

В результате проведенных исследований по выявлению воздействия химической природы ЭО, От и модифицирующих добавок на адгезию к резинам на основе фторорганических каучуков разработан клей УП-5-247 [13].

Ниже представлены основные свойства адгезионных соединений резиновых образцов, выполненных клеем УП-5-247, по сравнению с клеем «Аральдит АW-106»:

Марка клея	УП-5-247	«Аральдит АW-106»
Прочность при расслаивании (кН/м) после отверждения по режимам:		
24 ч на воздухе при (296 ± 2) К	3,2	1,5
24 ч на воздухе при 296 К + 24 ч в масле СЖР-2 при 423 К + 24 ч на воздухе при 296 К	3,2	1,5
24 ч на воздухе при 296 К + 70 ч на воздухе при 448 К + 24 ч на воздухе при 296 К	4,0	1,3
Прочность при отрыве, МПа	9,3	8,7
	(разрушение по резине)	(разрушение по клею)

Видно, что разработанный клей превосходит зарубежный прототип по прочности при расслаивании более чем в два, по маслостойкости — в два, а по термостабильности — в три раза.

9.2. Композиции для строительства

Полимерные клеи в строительстве в настоящее время используются в основном в трех направлениях: при проведении отделочных работ (покрытие полов, отделка стен и др.); при изготовлении строительных конструкций (ограждающие конструкции, кровля, гидроизоляция и т. д.); при монтаже санитарной техники и трубопроводов.

В большинстве случаев требования к прочности в строительстве ниже, чем в машиностроении и других отраслях. Вместе с тем клеевые соединения в строительстве должны служить не менее 50 лет, быть нетоксичными при эксплуатации, иметь сравнительно низкую стоимость.

9.2.1. Эпоксидные клеи для цементно-стружечных плит

В последние годы все большее значение в строительстве приобретают цементно-стружечные плиты, отличающиеся повышенными био-, атмосферно- и огнестойкостью. Применение таких плит в прогрессивных строительных конструкциях требует разработки клеев для их склеивания. При этом следует учитывать повышенную щелочность цементно-стружечных плит, различие деформационных свойств клеев и плит при действии температуры и влажности, а также необходимость ускоренного отверждения при индустриальном изготовлении конструкций. Например, при производстве коробчатых панелей типа «Фолдинг» на оборудовании фирмы «Бизон-верке» (ФРГ) процесс склеивания продолжается 1 мин при температуре склеиваемых поверхностей 333—343 К.

В связи с изложенным были разработаны быстротверждающиеся отечественные клеи марок УП-5-243 [14] (ТУ 6—05—241—402—84) и УП-5-233ЦСП [15] (ТУ 6—05—241—478—86) вместо адгезива LHW-667 фирмы «Циба-Гейги».

Оценку возможности ускоренного склеивания цементно-стружечных плит проводили на угловых соединениях, склеенных при температуре 333—343 К после запрессовки в течение 1 мин и последующего охлаждения в течение 1—3 мин. Как на клее LHW-667, так и на отечественных материалах получены результаты в пределах 1,5—2,0 МПа, что составляет 50—70 % конечной прочности. Проверка долговечности клеевых соединений цементно-стружечных плит по стойкости их к действию воды, циклов ускоренного старения по ГОСТ 17580—72 и атмосферы показала, что клеи УП-5-243 и УП-5-233ЦСП не уступают по комплексу свойств адгезиву LHW-667.

9.2.2. Мастика для монолитного покрытия полов промышленных зданий

Устройство полов в промышленном строительстве является одним из наиболее трудоемких процессов. На многих предприятиях химической, машиностроительной, металлургической и других отраслей промышленности полы в большинстве цехов из-за агрессивного на них воздействия выходят из строя через 1,5—2 года.

Замена традиционных материалов для покрытий полов составами для монолитных покрытий позволяет значительно сократить разрыв между индустриальными методами возведения зданий и трудоемкими процессами проведения отделочных работ.

Монолитные покрытия полов на основе химически стойких термоактивных полимеров надежно защищают и нижележащие строительные конструкции от коррозии, тем самым улучшая условия эксплуатации производственных зданий. В связи с отсутствием швов и высокой плотностью монолитные покрытия незаменимы при защите полов от действия агрессивных жидкостей, токсичных и радиоактивных веществ, так как не сорбируют их. Полы легко мыть и дезактивировать. В связи с развитием новых отраслей промышленности, таких как радиоэлектронная, космическая техника, производство полупроводников и точной оптики, резко возросла потребность в беспыльных, легко

убираемых покрытиях полов. Существенно изменились требования к эстетической функции покрытия пола. Возможность широко варьировать цвет покрытий, высокая износостойкость, в том числе стойкость к специфическим моющим средствам, легкость уборки выгодно отличают монолитные покрытия полов [16].

Имеющиеся отечественные мастики в отвержденном виде характеризуются недостаточной стойкостью к действию ударных нагрузок, а также весьма высоким уровнем остаточных напряжений и довольно большой усадкой, вследствие чего в процессе длительной эксплуатации имели место случаи растрескивания покрытия полов и отслаивания его. Подобных недостатков лишена мастика на основе продукта реакции этерификации ЭС ЭД-20 каучуком СКН-30КТРА, которая была использована для изготовления наливных полов в подсобном производственном цехе специализированного ремонтно-строительного управления. Объем внедрения составил более 500 м². Технология изготовления наливного пола заключалась в предварительной пропитке основания (асфальта), шпатлевке раковин и неровностей, нанесении основного слоя. В процессе эксплуатации пола установлены его высокие ударопрочность, износо-, водо- и маслостойкость, отсутствие выделений газов, запахов, хорошие эстетические качества.

9.3. Эпоксидный клей для полиамидов

В настоящее время для склеивания полиамидов при температуре окружающего воздуха применяют [1] полиуретановый клей ПУ-2 или раствор данного полиамида в смеси спирта и фенола. Последний обеспечивает более высокую (примерно в 1,5 раза) адгезию к полиамиду по сравнению с ПУ-2. Однако и в этом случае адгезионная прочность невелика (сопротивление сдвигу не превышает 3—4 МПа).

Предпринята попытка склеивания полиамидов клеями на основе ЭО. При этом исходили из основных положений диффузионной теории адгезии, согласно которым для обеспечения высокой прочности связи необходимо соблюдение двух условий: а) термодинамического, требующего взаимной растворимости адгезива и субстрата и их совместности; б) кинетического, достигаемого подвижностью макромолекул полимеров.

Разработан [17] специальный эпоксидный клей марки УП-5-252, предназначенный для склеивания полиамидов между собой и с металлами. При механической обработке (наждачной бумагой) поверхности полиамида он обеспечивает $\tau_b = 7,0—7,5$ МПа.

9.4. Эпоксидный клей с малым уровнем внутренних напряжений

Традиционные эпоксидные клеи нельзя использовать для приклеивания хрупких материалов, таких как кварц, стекло, феррит, керамика и т. п. Это связано с тем, что при понижении температуры различия в коэффициентах термического расширения клея и субстрата приводят к появлению в клеевом слое значительных внутренних напря-

жений, которые могут вызвать растрескивание хрупкого материала даже без приложения внешней нагрузки. Поэтому была предпринята попытка создания клеев с малой величиной $\sigma_{\text{ост}}$. На основе продукта модификации ЭО УП-637 большим количеством низкомолекулярного эластомера был разработан клей холодного отверждения УП-5-245 [6], сочетающий в широком температурном диапазоне (210—375 К) высокую адгезионную прочность с повышенной эластичностью и малыми внутренними напряжениями:

Сопrotивление сдвигу (МПа) при температуре, К	
210	26,7
295	23,8
375	8,5
$\sigma_{\text{ост}}$ (МПа) при тем- пературе, К	
210	2,8
295	0,3
Относительное удли- нение при разрыве, %	105
Ударный сдвиг, см	80

Кроме того, клей характеризуется высокой работой разрушения и большой динамической прочностью, что позволяет использовать его в условиях действия интенсивных ударных и вибрационных нагрузок. Учитывая высокую эластичность клея, его можно с успехом применять для склеивания гибких материалов, в частности резин.

9.5. Клей для ремонта горно-шахтного оборудования

Свойства клеев, широко применяемых в различных отраслях техники, не в полной мере отвечают крайне жестким требованиям, налагаемым условиями эксплуатации горно-шахтного оборудования (высокая влажность, загазованность, пожаро- и взрывоопасность и др.).

9.5.1. Композиция для ремонта технологических трубопроводов

В работе [18] проведены исследования, направленные на создание клеевой композиции с хорошей адгезией к влажным и загрязненным поверхностям, высокими физико-механическими характеристиками, стойкой к действию агрессивных сред, ударных и вибрационных нагрузок. В результате разработан клей УП-5-233-1Р (ТУ 6—05—241—414—85), который сочетает высокую адгезию к пластикам, резине и металлам с повышенной работоспособностью при отслаивающихся, ударных нагрузках, а также температурных перепадах.

Достоинством данного клея является возможность варьирования соотношения смоляной части и От в широком диапазоне концентраций без значительного изменения адгезионных и когезионных параметров. Это имеет важное практическое значение, поскольку в условиях приготовления клея (особенно в шахтных условиях) бывает весьма трудно определить точное количество компонентов. Кроме того, при пониженных температурах из-за вязкости бывает довольно сложно равно-

мерно распределить От по объему смоляной части. Вследствие этого возможно возникновение участков с пониженной плотностью химической сетки, что неблагоприятно отразится на многих эксплуатационных характеристиках. Исследование влияния количества От УП-583 на свойства отвержденного клея показало [18], что при изменении содержания От от количества, в два раза меньшего стехиометрического, до количества, в два раза превышающего его, несмотря на сильное изменение плотности химической сетки, теплостойкость полимеров и их деформационная способность остаются практически неизменными.

Разработанная композиция внедрена на предприятиях угольной промышленности УССР при ремонте технологических трубопроводов, надшахтных копров и других объектов.

9.5.2. Клеи для ремонта гибких шахтных кабелей и конвейерных лент

Вследствие отсутствия отечественного полимерного клея холодного отверждения, обеспечивающего эластичное соединение, высокую адгезию к резине, повышенную прочность и пожаробезопасность, шахтостроительные управления, рудники, разрезы и шахты Минуглепрома СССР испытывают затруднения при ремонте и соединении гибких кабелей в шахтных и полевых условиях, несут значительные трудовые и материальные затраты при эксплуатации кабельных коммуникаций, особенно в шахтных условиях, опасных по газу и пыли.

УкрНИИпластмасс совместно со Всесоюзным научно-исследовательским институтом горной механики им. М. М. Федорова разработан клей УП-5-233ГК [19]. Технология ремонта гибких кабелей этим клеем предусматривает вырезание и шероховку поврежденных мест. На скошенные края повреждения и шероховатый участок оболочки наносят кистью тонкий слой клея. Поврежденное место заплняется пастой так, чтобы она выступала над поверхностью оболочки на 2—3 мм.

Крупные дефекты устраняют с помощью трудногорючей обмоточной ленты, на обе стороны которой наносят слой клея. Лентой обматывают под натяжением поврежденный участок. При полимеризации клея обеспечивается замоноличивание участка. При изгибе участка наложенный бандаж сохраняет целостность, гибкость и не отслаивается от оболочки кабеля. Восстановленному участку придают цилиндрическую форму и обматывают полиэтиленовой пленкой, которую снимают после отверждения композиции. При соединении жил следует применять токопроводящий состав, получающийся при наполнении полимерного клея УП-5-233ГК графитом. При введении около 100 мас. ч. графита удается снизить удельное сопротивление полимерной композиции до 6 Ом см. Данный клей можно с успехом использовать для ремонта и стыковки резино-тканевых конвейерных лент.

К главе 1

1. *Пакен А. М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы.— Л. Госхимиздат, 1962.— 963 с.
2. *Малиновский М. С.* Окиси олефинов и их производные.— М. : Госхимиздат, 1961.— 553 с.
3. *Благодравова А. А., Непомнящий А. И.* Лаковые эпоксидные смолы.— М. : Химия, 1970.— 248 с.
4. *Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе* Кат./ Под ред. И. М. Шологона.— Черкассы : НИИТЭХИМ, 1989.— 56 с.
5. *Чернин И. З., Сметхов Ф. М., Жердев Ю. В.* Эпоксидные полимеры и композиции.— М. : Химия, 1982.— 232 с.
6. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру.— М. : Химия, 1983.— 224 с.
7. *Черняк К. И.* Эпоксидные компаунды и их применение.— Л. Судостроение, 1967.— 399 с.
8. *Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И.* Реакционноспособные олигомеры.— М. : Химия, 1985.— 304 с.
9. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам.— М. : Энергия, 1973.— 416 с.
10. *Пактер М. К., Кузаев А. И., Яровая Е. П.* Физико-химическая характеристика отечественных эпоксидно-диановых смол // Пласт. массы.— 1982.— № 5.— С. 45—47.
11. *Мошинский Л. Я., Белая Э. С.* Отвердители для эпоксидных смол.— Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе Обзор. информ. / НИИТЭХИМ.— М., 1983.— 38 с.
12. *Эпоксидные полимеры : Справ. по пласт. массам / И. М. Шологон, Е. В. Орбаченко, Л. Я. Мошинский, П. А. Банников; Под ред. В. М. Катаева и др.— М. : Химия, 1975.— Т. 2.— С. 199—253.*
13. *Маркевич М. А.* Структурно-кинетические аспекты процессов образования эпоксидиановых олигомеров и трехмерных полимеров на их основе Автореф. дис. д-ра хим. наук.— М., 1985.— 41 с.
14. *Батог А. Е., Белая Э. С.* Циклоалифатические эпоксидные смолы.— Сер. Эпоксид. смолы и материалы на их основе Обзор. информ./ НИИТЭХИМ.— М., 1978.— 42 с.
15. *Финкельштейн М. И.* Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов.— Л. Химия, 1983.— 120 с.
16. *Гурман И. М., Кузнецова И. Б., Акутин М. С.* Эпоксидные полимеры // Справочник по пластическим массам / Под ред. М. И. Гарбара и др.— М. Химия, 1969.— Т. 2.— С. 53—126.
17. *Сорокин В. П., Белая Э. С., Степанищенко Ж. И.* Новые эпоксидные смолы.— Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе : Обзор. информ./ НИИТЭХИМ.— М., 1980.— 25 с.
18. *Липицкий В. А., Крицук А. А.* Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков.— Киев : Наук. думка, 1986.— 96 с.

Реакционноспособные олигомеры и материалы на их основе : Химический анализ и физико-химические исследования (методы, методики и рекомендации по их применению) : В 2 ч./ Под ред. Ю. С. Зайцева, М. К. Пактера.— Черкассы : Отд-ние НИИТЭХИМ, 1987.— 212 с.

К главе 2

1. Кузаев А. И., Пактер М. К., Яровая Е. П. Молекулярная неоднородность промышленных эпоксидно-диановых смол // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1980.— № 1.— С. 49—52.
2. Пактер М. К., Яровая Е. П., Кузаев А. И. Фракционный состав и молекулярно-массовое распределение эпоксидно-диановых смол // Синтез и исследование эпоксидных олигомеров и полимеров : Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. НИИТЭХИМ, 1979.— С. 27—34.
3. Eppert G., Liebsher G., Stief C. Analytische charakterisierung von Bisphenol A — epoxidharzen durch hochleistungs-flüssigchromatographie // J. Chromatogr.— 1982.— 238.— С. 385—398.
4. Batzer H., Zahir S. A. Studies in the molecular weight distribution of epoxide resins. I. GPC of epoxide resins // J. Appl. Polym. Sci.— 1975.— 19, N 2.— P. 585—600.
5. Eggers E. A., Humphery J. S. Applications of GPC in the manufacture of epoxy-glass printed circuit laminates // J. Chromatogr.— 1971.— 55, N 1.— P. 33—34.
6. Batzer H., Sahir S. A. Studies in the molecular weight distribution of epoxide resins. VI. MWD of epoxide resins made from bisphenol A and epichlorohydrin // J. Appl. Polym. Sci.— 1977.— 21, N 7.— P. 1843—1857.
7. Ravindranath K., Gandi K. S. MWD in epoxy resins // Ibid.— 1979.— 24, N 4.— P. 1115—1124.
8. Исследование реакций образования разветвленных диановых эпоксидных олигомеров на глубоких стадиях синтеза / М. А. Маркевич, Ал. Ал. Берлин, В. Г. Ошмян и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1982.— 24, № 8.— С. 1735—1742.
9. Исследование структуры эпоксидных смол методами ЯМР — ^1H и ^{13}C высокого разрешения в растворе и твердом теле / М. А. Маркевич, П. А. Каравайков, Т. К. Вялимяз и др. // Докл. АН СССР.— 1981.— 257, № 4.— С. 939—943.
10. Физико-химическая характеристика эпихлорогидриновых олигомеров и полимеров на их основе / М. К. Пактер, Ю. М. Парамонов, Е. П. Яровая и др. // Пласт. массы.— 1984.— № 5.— С. 34—37.
11. Jacovic M. S., Srebric M. Sur la masse moleculaire de resins epoxides // Compt. Rendus.— 1978.— 268, N 24.— P. 647—650.
12. Изучение молекулярно-массового распределения линейных полигидроксиэфиров методом гель-проникающей хроматографии / Л. В. Шошина, Л. К. Смолина, В. П. Сорокин и др. // Синтез и свойства эпоксидных, аллильных и акрилатных олигомеров Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. НИИТЭХИМ, 1987.— С. 65—70.
13. Физико-химическая характеристика эпоксиэтриольной смолы ЭЭТ-1 и пути улучшения ее качества / М. К. Пактер, А. И. Кузаев, О. П. Степко, Е. П. Яровая // Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных олигомеров : Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. НИИТЭХИМ, 1985.— С. 34—39.
14. Калибровка гель-хроматографа для изучения линейных полигидроксиэфиров / М. К. Пактер, Е. П. Яровая, В. В. Задимов и др. // Синтез и свойства эпоксидных, аллильных и акрилатных олигомеров Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. : НИИТЭХИМ, 1987.— С. 58—65.
15. Raddatz J., Franz J., Schillgalies J. Zur Charakterisierung von Novolakepoxidharzen. I. Chromatographische Methoden // Plast. und Kautsch.— 1985.— 32, N 4.— S. 148—151.
16. Renner A., Michaelis K. P. Thermoplastics resins, polyquats and membranes based on epoxides // J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.— 1984.— 22, N 1.— P. 249—262.
17. Структурные особенности фракции эпоксидного олигомера Э-05К / И. Н. Курмакова, Н. А. Новиков, А. П. Мозолева и др. // Лакокрасоч. материалы и их применение.— 1985.— № 5.— С. 11—13.

18. Конформационная упругость цепей молекул диэпоксидов / В. А. Тополкараев, С. Н. Руднев, В. Г. Ошмян и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1980.— 22, № 5.— С. 1013—1019.
19. Берлин А. А. Формирование и свойства сетчатых полимеров на основе полиреакционноспособных олигомеров // Там же.— 1978.— 20, № 3.— С. 483—510.
20. Олейник Э. Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии : Автореф. дис. д-ра хим. наук.— М., 1980.— 46 с.
21. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах.— Киев Наук. думка, 1980.— 260 с.
22. О структурных особенностях эпоксидно-диановых олигомеров / М. К. Пактер, А. А. Полянский, Ю. М. Будник и др. // Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных олигомеров : Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. : НИИТЭХИМ, 1985.— С. 3—10.
23. Водородная связь и ассоциация в эпоксидиановых олигомерах / Л. Г. Нечитайло, И. Г. Герасимов, А. С. Калинин и др. // III Всесоюз. конф. по химии и физико-химии олигомеров : Тез. пленар. и стендовых докл.— Черногоровка : ИХФ АН СССР, 1986.— С. 49.
24. Кинетическая неоднородность эпоксидных олигомеров / В. М. Ланцов, М. К. Пактер, В. И. Иржак и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1987.— 29, № 11.— С. 2297—2301.
25. Ядерная магнитная релаксация в эпоксидных олигомерах / В. П. Прокопьев, В. А. Чистяков, Е. М. Бляхман, А. Г. Фаррахов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1977.— 19, № 9.— С. 714—717.
26. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров.— М. Химия, 1977.— 438 с.
27. Особенности изменения реакционной способности оксиранов при взаимодействии с нуклеофилами различной природы / М. К. Пактер, Л. Г. Горб, Л. П. Никонова, И. М. Шологон // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1981.— № 8.— С. 48—51.
28. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры.— М. Химия, 1985.— 304 с.
29. Маркевич М. А. Структурно-кинетические аспекты процессов образования эпоксидиановых олигомеров и трехмерных полимеров на их основе : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1985.— 41 с.
30. Реакционноспособные олигомеры и материалы на их основе Химический анализ и физико-химические исследования (методы, методики и рекомендации по их применению) : В 2 ч. // Под ред. Ю. С. Зайцева, М. К. Пактера.— Черкассы : Отд-ние НИИТЭХИМ, 1987.— 212 с.
31. Пактер М. К., Кузаев А. И., Яровая Е. П. Физико-химическая характеристика отечественных эпоксидно-диановых смол // Пласт. массы.— 1982.— № 5.— С. 45—47.
32. ИК-спектроскопия эпоксидных смол / Л. Г. Нечитайло, М. З. Резникова, И. М. Шологон, М. К. Пактер.— Сер. Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе : Обзр. информ. / НИИТЭХИМ.— М., 1988.— 65 с.

К главе 3

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры : Синтез, структура, свойства.— М. : Наука, 1979.— 248 с.
2. Легазов В. А. Проблемы развития химии: прорыв в будущее.— М. : Знание, 1987.— 32 с.
- [3. Френкель С. Я., Ельязевич Г. К. Структура полимеров // Энциклопедия полимеров.— М. : Сов. энцикл., 1977.— Т. 3.— С. 550.
4. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров.— Киев Наук. думка, 1984.— 343 с.
5. Межиковский С. М. Некоторые проблемы физико-химии полимер-олигомерных систем и композитов на их основе / АН СССР. Отд-ние Ин-та хим. физики.— Препр.— Черногоровка, 1986.— 29 с.
6. Бартнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров.— М. Химия, 1979.— 283 с.
7. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М. Химия, 1987.— 362 с.

8. Руднев С. Н. Структура и молекулярная подвижность густосшитых эпоксиаминных полимеров : Автореф. дис. канд. хим. наук.— М., 1982.— 25 с.
9. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов // Успехи химии.— 1984.— 47, № 2.— С. 273—289.
10. Пактер М. К., Парамонов Ю. М., Белая Э. С. Структура эпоксиполимеров.— Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе : Обзор. информ.// НИИТЭХИМ.— М., 1984.— 45 с.
11. Статистическая модель структуры сетчатого полимера / В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, В. П. Нисиченко и др.// Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1979.— 21, № 7.— С. 1515—1525.
12. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров.— М. : Химия, 1983.— 248 с.
13. Ениколопан Н. С. Некоторые вопросы формирования полимеров сетчатой структуры на основе эпокси-олигомеров // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособ. олигомеров.— Черноголовка : ИХФ АН СССР, 1977.— Ч. II.— С. 87—142.
14. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. Связующие для композиционных материалов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.— 1978.— 23, № 3.— С. 272—284.
15. Реакции моноциклизации и их роль в формировании динамических механических свойств эпоксидных сетчатых полимеров / Л. М. Чепель, М. И. Кнунац, В. А. Тополкараев и др.// Докл. АН СССР.— 1982.— 266, № 2.— С. 415—418.
16. Влияние реакций циклизации на топологическую структуру и свойства полимерных сеток на основе диглицидиловых эфиров и ароматических аминов / Л. М. Чепель, В. А. Тополкараев, А. Н. Зеленецкий и др.// Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1982.— 24, № 8.— С. 1646—1653.
17. Структура гель- и золь-фракций эпоксидных композиций / В. А. Тополкараев, Л. А. Жорина, Л. В. Владимиров и др.// Там же.— 1979.— 21, № 7.— С. 1655—1659.
18. Деформативно-прочностные свойства эпоксидных связующих при температурах выше температуры α -перехода T_c / В. А. Тополкараев, М. И. Кнунац, А. А. Берлян и др.// Механика композит. материалов.— 1981.— № 2.— С. 195—199.
19. Иржак В. И. Реакция обрыва цепи развития трехмерной сетки // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1975.— 17, № 3.— С. 529—534.
20. Иржак В. И. Статистическая теория гелеобразования. Золь-фракция // Там же.— С. 535—545.
21. Иржак В. И. Кинетика поликонденсационных процессов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1975.— 17, № 1.— С. 42—45.
22. Иржак В. И. Теория ветвящихся процессов в приложении к полимерным системам // Там же.— 1974.— 16, № 1.— С. 51—52.
23. Кобеко П. П. Аморфные вещества.— М. ; Л. Изд-во АН СССР, 1952.— 431 с.
24. Овчинников Ю. К. Дифракционное изучение ближнего порядка в аморфных полимерах Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1981.— 39 с.
25. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк.— Киев : Наук. думка, 1982.— 296 с.
26. Розенберг Б. А. Некоторые аспекты проблемы связи физико-механических свойств сетчатых полимеров с их структурой // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособ. олигомеров : Препр.— Черноголовка : Отд-ние ИХФ АН СССР, 1977.— Ч. II.— С. 392—420.
27. Розенберг Б. А., Иржак В. И. О связи между структурой и физико-механическими свойствами эпоксидных полимеров // Структура и свойства полимерных материалов.— Рига Зинатне, 1979.— С. 12—19.
28. Липатов Ю. С. О состоянии теории изо-свободного объема и стеклования в аморфных полимерах // Успехи химии.— 1978.— 47, № 2.— С. 332—356.
29. Ростиашили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров.— Л. Химия, 1987.— 192 с.
30. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров.— Л. : Химия, 1986.— 240 с.

31. *Липатова Т. Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.— Киев Наук. думка, 1974.— 205 с.
32. *Андреанов К. А., Емельянов В. Н.* Некоторые аспекты теории гелеобразования в реакциях полифункциональных соединений // Успехи химии.— 1976.— 45, № 10.— С. 1817—1841.
33. *Morgan R. J., O'Neal J. E.* The durability of epoxides // Polym.-Plast. Technol. and Eng.— 1978.— 10, N 1.— P. 49—116.
34. *Деев И. С., Кобец Л. П.* Микроструктура эпоксидных матриц // Механика композит. материалов.— 1986.— № 1.— С. 3—8.
35. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Физика и механика полимеров.— М.: Высш. шк., 1983.— 391 с.
36. *Batzer H.* Stand und Entwicklungstendenzen in der Chemie der Epoxyharze. 15. Mitt. Über die Chemie der Epoxyharze. T. 1 // Kunstst.-Plast.— 1967.— 14, N 3.— S. 77—82.
37. *Бляхман Е. М.* Исследования в области эпоксидных смол и материалов на их основе Автореф. дис. д-ра хим. наук.— Л., 1973.— 35 с.
38. *Коршак В. В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров.— М.: Наука, 1970.— 390 с.
39. *Андреевская Г. Д.* Высокопрочные ориентированные стеклопластики.— М.: Наука, 1966.— 368 с.
40. *Королев Г. В.* Кинетика и механизм формирования полимерного тела при радикально-иницированной трехмерной полимеризации // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационно-способ. олигомеров Препр.— Черноголовка: ИХФ АН СССР.— 1977.— Ч. I.— С. 144—178.
41. *Polymer gel structure elucidation by means of light scattering and photo-elasticity / M. C. Donkersloot, J. H. Gonda, J. J. Aartsen, W. Prins // Rec. trav. chim.— 1967.— 86, N 4.— P. 321—340.*
42. *Ван-Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров.— М.: Химия, 1976.— 416 с.
43. *Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.* О связи температуры стеклования сетчатых эпоксидных полимеров с их химическим строением // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1978.— 20, № 3.— С. 597—602.
44. *Hata N., Kumamotoji J.* Viscoelastic properties of epoxy resin. I. Effect of prepolymer structure on viscoelastic properties // J. Appl. Polym. Sci.— 1971.— 15, N 10.— P. 2371—2380.
45. *Кинетика формирования сетки при взаимодействии диглицидиловых эфиров с диаминами / Л. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. И. Иржак и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1976.— 18, № 5.— С. 1100—1106.*
46. *Трелоар Т.* Физика упругости каучука.— М.: Изд-во иностр. лит., 1953.— 229 с.
47. *Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г.* Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии.— 1971.— 40, № 1.— С. 117—141.
48. *Парамонов Ю. М., Сорокин В. П., Буткевич А. А.* Влияние плотности сшивки на свойства эпоксиполимеров // Пласт. массы.— 1980.— № 5.— С. 21—22.
49. *Исследование влияния структурных параметров на изменение прочностных характеристик в ряду эпоксидных полимеромологов / М. К. Пактер, Ю. М. Парамонов, Ю. С. Зайцев, М. Э. Резникова // Реакционноспособные олигомеры: Синтез, свойства, методы исследования: Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М.: НИИТЭХИМ, 1983.— С. 54—62.*
50. *Bell J. P.* Notes mechanical properties of a glassy epoxide polymer: Effect of molecular weight between crosslinks // J. Appl. Polym. Sci.— 1970.— 14, N 7.— P. 1901—1906.
51. *Entwicklung spezieller Epoxyharze für glasfasergewickelter Unterwasserkonstruktionen / J. J. Madden, D. P. Norris, R. F. Sellers, S. G. Smith // Kunstst.-Rdsch.— 1965.— 12, N 7.— S. 435—440.*
52. *Entwicklung spezieller Epoxydharzen für die Herstellung glasfasergewickelter Konstruktionen für grobe Wassertiefen / A. S. Burhans, J. R. Harvey, W. P. Mulvaney et al. // Ibid.— N 12.— S. 733—736.*
53. *Ghosh T. K., Banerjee S.* Studies on glassreinforced epoxy resin using either Vulkader A or a mixture of Vulkader A and triethanolamine as crosslinking agent // J. Mater. Sci.— 1973.— 8, N 7.— P. 915—923.

54. Johnson J. B., Owston C. N. The effect of cure cycle on the mechanical properties of carbonfibre epoxide resin // Composites.— 1973.— 4, N 3.— P. 111—117.
55. Хозин В. Г., Генералова Т. А. Зависимость физико-механических свойств эпоксидных полимеров от степени отверждения // Пласт. массы.— 1971.— № 12.— С. 33—34.
56. Григорян Э. С., Петрушкина Г. Г., Ольховик О. Г. О выборе оптимального температурного режима отверждения эпоксидных смол // Машины и технология переработки олигомеров : Сб. науч. тр. ЛТИ им. Ленсовета.— 1974.— С. 154—158.
57. Релаксационные переходы в эпоксидных полимерах / Г. М. Бартенев, Н. И. Шут, В. П. Дущенко, Т. Г. Сичкар // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1986.— 28, № 3.— С. 627—633.
58. Shut N. J., Bartenev G. M., Sichkar T. G. Relaxation spectrometry of highly cross-linked polymer with epoxy lacquer resin base // Acta Polymer.— 1987.— 38, N 8.— S. 477—482.
59. Cuthrell R. E. Epoxy polymers. III. Factors affecting the cure // J. Appl. Polym. Sci.— 1968.— 12, N 4.— P. 955—967.
60. Eunkle V. W. Über Vernetzte Makromolekulare Stoffe mit Inhomogener Netzwerkdicke // J. Polym. Sci. C.— 1967.— N 16.— P. 1497—1505.
61. Wunderlich B., Bodily D. M. Dynamic differential thermal analysis of the glass transition interval // Ibid.— 1964.— N 6.— P. 137—148.
62. Demmler K., Bergmann K., Schuch E. Neue Einsichten in die Struktur von UP-Harz-Eormstoffen / Kunststoffe.— 1972.— 62, N 12.— S. 845—850.
63. Электронно-микроскопическое исследование характера и устойчивости надмолекулярных структур в отвержденных эпоксидных полимерах / А. Н. Неверов, Н. А. Биркина, Ю. В. Жердев, В. А. Козлов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1968.— 10, № 3.— С. 463—466.
64. Cuthrell R. E. Macrostructure and environment-influenced surface layer in epoxy polymers // J. Appl. Polym. Sci.— 1967.— 11, N 6.— P. 949—952.
65. Поскутов А. И., Загаренников М. П., Арсеньева Л. А. Электронно-микроскопические исследования структуры эпоксидных полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1974.— 16, № 5.— С. 334—335.
66. Исследование влияния природы растворителя на процесс формирования эпоксидных покрытий / С. С. Иванова, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, П. И. Зубов // Коллоид. журн.— 1974.— № 4.— С. 666—671.
67. Жердев Ю. В. Процессы разрушения полимерной изоляции при термостарении // Электроизоляционные полимерные материалы.— М. НИИТЭХИМ, 1973.— С. 104—109.
68. О механизме квазипластических деформаций густосшитых эпокси-аминных сетчатых полимеров / Е. С. Солодышева, Э. Ф. Олейник, Б. А. Розенберг и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1980.— 22, № 7.— С. 1645—1653.
69. Исследование влияния остаточных напряжений на механические свойства эпоксиполимеров / Г. А. Волосков, В. Н. Морозов, Л. А. Котляр, В. В. Коврига // Реакционноспособные олигомеры : Синтез, свойства, методы исследования : Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. НИИТЭХИМ, 1983.— С. 37—45.
70. Ольховик О. Е. Экспериментальное исследование свободного объема и его влияния на некоторые свойства полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1976.— 18, № 5.— С. 1012—1019.
71. Влияние флуктуационного свободного объема на прочностные свойства модифицированных сетчатых полимеров / Ю. Н. Смирнов, В. И. Натрусов, Т. И. Пономарева, Т. Е. Шацкая // Пласт. массы.— 1985.— № 10.— С. 19—21.
72. Пактер М. К., Несолная Л. Г., Парамонов Ю. М. Влияние топологической структуры эпоксиполимеров на их релаксационные и физико-механические свойства // Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках.— М. МИЭМ, 1984.— С. 113—120.
73. Зеленов Ю. В., Запорина Е. Н., Вишневецкий Г. Е. Процессы молекулярной подвижности в полимерах как основа прогнозирования их физических свойств // Докл. АН СССР.— 1984.— 278, № 4.— С. 870—873.
74. Парамонов Ю. М., Пактер М. К. Тепловое расширение и структурная организация трехмерных эпоксидиановых полимеров // Синтез и исследование эпоксид-

- диановых олигомеров и полимеров : Сб. науч. тр. УкрНИИпластмасс.— М. : НИИТЭХИМ, 1979.— С. 12—20.
76. *Исследование структуры эпоксидных композиций позитронным методом / Л. Г. Аравин, Ю. К. Есинов, Ю. В. Жердев и др. // Докл. АН СССР.— 1980.— 251, № 4.— С. 900—904.*
 76. *Mijović J. Structure-property relationships in neat and reinforced epoxy resins exposed to aggressive environment // Ind. and Eng. Chem. Prod. res. and Develop.— 1982.— 21, N 2.— P. 290—296.*
 77. *Wu W.-L., Bauer B. J. Network structure of epoxies — a neutron scattering study // Polymer.— 1986.— 27, N 2.— P. 169—180.*
 78. *Исследование молекулярной подвижности эпоксиаминных полимеров импульсным методом ядерного магнитного резонанса / В. М. Ланцов, М. К. Пактер, Л. А. Абдрахманова и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1986.— 28, № 5.— С. 1047—1051.*
 79. *Тростянская Е. Б., Гукьяев Г. М., Ярцев В. А. Напряжения, возникающие в смолах различного состава при их отверждении на стеклянных пленках // Механика полимеров.— 1969.— № 3.— С. 481—486.*
 80. *Зубов П. И., Сухарева Л. А., Смирнова Ю. П. Влияние внутренних напряжений на «долговечность» полимерных покрытий // Докл. АН СССР.— 1963.— 150, № 2.— С. 359—360.*
 81. *Влияние остаточных напряжений на прочность эпоксиполимеров / Г. А. Волосков, В. Н. Морозов, В. А. Липская, В. В. Коврига // Пласт. массы.— 1984.— № 5.— С. 29—32.*
 82. *Волосков Г. А., Морозов В. Н., Коврига В. В. Оценка механических свойств жестких эпоксидных связующих для композиционных материалов // Механика композит. материалов.— 1986.— № 1.— С. 158—160.*
 83. *Волосков Г. А., Морозов В. Н., Коврига В. В. Остаточные напряжения и свойства эпоксиполимеров при растяжении и сжатии // Там же.— № 2.— С. 195—200.*
 84. *Остаточные напряжения и длительная статическая прочность эпоксиполимеров / Г. А. Волосков, В. Н. Морозов, Л. А. Горбанова и др. // Там же.— № 4.— С. 595—599.*
 85. *Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Особенности деформирования густосетчатых полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1979.— 21, № 10.— С. 2354—2359.*
 86. *Карцовник В. И., Волков В. П., Розенберг Б. А. О релаксации напряжений частосшитых сетчатых полимеров в области вынужденной эластичности // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1977.— 19, № 4.— С. 280—282.*
 87. *Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Определение релаксационных параметров нелинейного уравнения Максвелла при релаксации напряжения эпоксидных полимеров // Механика композит. материалов.— 1984.— № 1.— С. 137—139.*
 88. *Карцовник В. И., Розенберг Б. А. О соотношении релаксационных параметров в нелинейном уравнении Максвелла // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1981.— 23, № 1.— С. 48—52.*
 89. *О квазихрупком разрушении стеклообразных полимеров / Л. И. Маневич, Ал. Ал. Берлин, Г. Т. Александян, Н. С. Ениколопан // Механика полимеров.— 1978.— № 5.— С. 860—865.*
 90. *Разрушение тонких полимерных пленок / Л. К. Пахомова, Н. С. Гринева, И. Б. Бавыкин и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1981.— 23, № 2.— С. 400—406.*
 91. *Журков С. Н., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимеров // Механика полимеров.— 1974.— № 5.— С. 792—801.*
 92. *Mijović J., Koutsky J. A. Korrelation between nodular morphology and fracture properties of cured epoxy resins // Polymer.— 1979.— 20, N 9.— P. 1095—1107.*
 93. *Олейник Э. Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1980.— 46 с.*
 94. *Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции.— М. Химия, 1982.— 232 с.*
 95. *Лапицкий В. Е., Крицук А. А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков.— Киев : Наук. думка, 1986.— 96 с.*

96. Маркевич М. А. Структурно-кинетические аспекты процессов образования эпоксициклических олигомеров и трехмерных полимеров на их основе : Автореф. дис. д-ра хим. наук.— М., 1985.— 41 с.
97. Реакционноспособные олигомеры и материалы на их основе Химический анализ и физико-химические исследования (методы, методики и рекомендации по их применению) : В 2 ч./ Под ред. Ю. С. Зайцева, М. К. Пактера.— Черкассы : Отд-ние НИИТЭХИМ, 1987.— 212 с.

К главе 4

1. Механизм взаимодействия α -окисей с ароматическими аминами / Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Давтян и др. // Докл. АН СССР.— 1974.— 214, № 4.— С. 832—834.
2. Розенберг Б. А. Кинетика и механизмы отверждения эпоксидных олигомеров // Композиц. полимер. материалы.— Киев Наук. думка, 1979.— С. 39—59.
3. Поликонденсация оксиранов с ароматическими аминами в кинетическом режиме / М. К. Пактер, А. П. Андреев, А. А. Фридман и др. // Укр. хим. журн.— 1986.— 52, № 12.— С. 1301—1306.
4. Изучение относительной реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп ароматических аминов / Н. С. Когарко, В. А. Тополкараев, Г. М. Трофимова и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1987.— 20, № 4.— С. 756—765.
5. О реакциях гидроксил — эпоксид в сетчатых полимерах — продуктах взаимодействия глицидиловых эфиров с ароматическими аминами / Л. А. Жорина, М. И. Кнунац, Е. М. Нечволодова и др. // Там же.— 1979.— 21, № 11.— С. 811—813.
6. Взаимодействие алициклических диэпоксидов с аминами / М. К. Пактер, Л. П. Никонова, О. Н. Карпов, А. Е. Батог // Укр. хим. журн.— 1982.— 48, № 10.— С. 1101—1104.
7. Исследование взаимодействия эпоксидного кольца со связью N — N на модельной реакции фенолглицидилового эфира с анилином / Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1976.— № 9.— С. 1956—1962.
8. Исследование реакционной способности ациклических α -окисей при взаимодействии с аминами / М. К. Пактер, А. Е. Батог, Л. П. Никонова, Н. И. Безай.— Донецк, 1981.— 25 с.— Деп. в ОНИИТЭХИМ 18.09.81, № 933хп — 81 Деп.
9. Кинетика поликонденсации и модельной реакции глицидиловых эфиров с алифатическими и ароматическими аминами / Л. Г. Нечитайло, А. С. Калинин, М. К. Пактер, Ю. С. Зайцев.— Донецк, 1984.— 45 с.— Деп. в ОНИИТЭХИМ 23.08.84, № 834хп — 84 Деп.
10. May S. A., Tanaka Y. Epoxy resins : Chemistry and technology.— New York Dekker, 1973.— 801 p.
11. Tanaka Y., Kakiuchi H. Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol and phenol as catalysts // J. Polym. Sci.— 1964.— 2, N 8.— P. 3405—3430.
12. Миямото К., Сибаяма К. Влияние ускорителей на реакцию отверждения эпоксидных смол // Мицубиси Дэнки Гихо.— 1974.— 48, № 11.— С. 1325—1329.
13. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Гершанова Э. Л. Каталитические реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот // Лакокрасоч. материалы и их применение.— 1967.— № 5.— С. 67—71.
14. Sorokin M. F., Sode L. G., Gersanova E. L. О mechanismu vytvzování epoxidových pryskyřic anhydridy karbonových kyselin v přítomnosti terciárních aminů // Chem. prúm.— 1967.— 17, N 11.— S. 590—593.
15. Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами // Кинетика и катализ.— 1967.— 8, № 3.— С. 512—517.
16. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Стокозенко В. Н. Катализ реакций α -окисей с фенолом третичными аминами.— 1975.— 9 с.— М., Деп. в ВИНТИ 22.12.75, № 3734 — 75 Деп.
17. Исследование реакции глицидола с карбоновыми кислотами // М. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова, Н. А. Трубникова, М. Г. Мешалкина.— М., 1980.— Деп. в ВИНТИ 07.02.80, № 461 — 80 Деп.

18. *Booß H. J.* Calorimetrische Untersuchung der Vernetzung von Epoxidharzen // *Angew. makromol. Chem.*— 1975.— 45, N 645.— S. 65—76.
19. *Malavašić T., Moze A.* Study of curing of epoxy resins by acid anhydrides using differential scanning calorimetry // *Ibid.*— 44, N 653.— P. 89—97.
20. *Евтушенко Г. Т., Мошинский Л. Я., Белецкая Т. В.* Кинетика процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-5 ангидридами в присутствии УП-606/2 // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1974.— 16, № 6.— С. 1343—1347.
21. *Розенберг Б. А., Иржак В. И., Емиколопан Н. С.* Межцепной обмен в полимерах.— М. : Химия, 1975.— 174 с.
22. *Ткачук Т. В.* Исследование процесса отверждения эпоксидных смол ангидридами с привлечением модельных систем : Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Донецк, 1976.— 23 с.
23. *Фурукава Дж., Саэгуса Т.* Полимеризация альдегидов и окисей.— М. : Мир, 1965.— 479 с.
24. *Иванский В. И.* Химия гетероциклических соединений.— М. : Высш. шк., 1978.— 559 с.
25. *Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б.* Полимеризация фенолглицидилового эфира в присутствии третичных аминов и спиртов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1972.— 14, № 2.— С. 309—316.
26. *Комаров Б. А., Куц П. П., Розенберг Б. А.* Кинетические закономерности полимеризации фенолглицидилового эфира под действием третичных аминов // *Там же.*— 1984.— 26, № 8.— С. 1732—1739.
27. *Куц П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А.* Роль протондонорных соединений в иницировании полимеризации эпоксидных соединений третичными аминами // *Там же.*— 1979.— 21, № 8.— С. 1697—1703.
28. *Куц П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А.* Превращения активных центров полимеризации глицидиловых эфиров под действием третичных аминов // *Там же.*— 1982.— 24, № 2.— С. 312—319.
29. *Молекулярно-массовое распределение и распределение по типу функциональности продуктов полимеризации фенолглицидилового эфира под действием третичных аминов / П. П. Куц, А. И. Кузаев, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг // Там же.*— 1980.— 22, № 9.— С. 2012—2018.
30. *Комаров Б. А., Куц П. П., Розенберг Б. А.* Реакционная способность свободных ионов и ионных пар активных центров полимеризации фенолглицидилового эфира под действием третичных аминов в протонных средах // *Там же.*— 1984.— 26, № 8.— С. 1747—1752.
31. *Зубкова З. А., Мошинский Л. Я., Романцевич М. К.* Некоторые вопросы активности и механизма отверждения эпоксидных смол комплексами трехфтористого бора // *Там же.*— 1971.— 13, № 11.— С. 2559—2564.
32. *Зубкова З. А., Мошинский Л. Я.* Механизм реакции отверждения эпоксидных смол комплексами трехфтористого бора и новый способ получения таких отвердителей // *Эпоксидные смолы и материалы на их основе.*— М. : НПО «Пластик», 1975.— Вып. II.— С.— 86—94.
33. *Dušek K.* Tvorba síťe při vytvrzování epoxidových pryskyric // *Plasty a kauč.*— 1984.— 21, N 12.— P. 353—357.
34. *Севастьянов Б. А.* Ветвящиеся процессы.— М. : Наука, 1971.— 43С
35. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения.— М. : Мир, 1964.— Т. 1.— 498 с.
36. *Gordon M., Scantlebury G. R.* Statistical kinetics of polyesterification of adipic acid with pentaerythritol or trimethylol ethane // *J. Chem. Soc. B.*— 1967.— N 1.— P. 1—13.
37. *Кинетика поликонденсации диглицидилового эфира дифенилолпропана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана / В. М. Ланцов, М. К. Пактер, В. И. Иржак и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1987.— 29, № 11.— С. 2292—2296.
38. *Flory P. J.* Principles of polymer chemistry.— New York : Cornell Univ. press, 1953.— 672 p.
39. *Вяник Р. М., Мирошниченко Е. А.* Кинетические закономерности и теплота взаимодействия фенолглицидилового эфира с *m*-фенилендиамином // *Хим. физика.*— 1986.— 5, № 12.— С. 1668—1673.

40. *Розенберг Б. А.* Проблемы фазообразования в олигомер-олигомерных системах // АН СССР. Отд-ние Ин-та хим. физики.— Препр.— Черногоровка, 1986.— 25 с.
41. *Фазовая структура эпоксидно-каучуковых систем* / В. П. Волков, Г. Ф. Рогинская, А. Е. Чалых, Б. А. Розенберг // *Успехи химии.*— 1982.— 51, № 10.— С. 1733—1752.
42. *Термодинамический анализ изменения фазового состояния в процессе отверждения эпоксидно-каучуковых систем* / Г. Ф. Рогинская, В. П. Волков, А. И. Кузаев и др.// *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1984.— 26, № 5.— С. 1020—1029.
43. *Исследование процесса формирования морфологической структуры эпоксиполимера* / М. К. Пактер, Ю. Н. Величко, Ю. М. Парамонов и др.// *Синтез и исследование эпоксидных олигомеров и полимеров.*— М. : НИИТЭХИМ, 1979.— С. 68—73.
44. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Взаимопроникающие полимерные сетки.— Киев : Наук. думка, 1979.— 160 с.
45. *Липатов Ю. С.* Некоторые физико-химические проблемы создания и регулирования свойств взаимопроникающих полимерных сеток / АН СССР. Отд-ние Ин-та хим. физики.— Препр.— Черногоровка, 1986.— 25 с.
46. *Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф.* Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов // *Успехи химии.*— 1984.— 47, № 2.— С. 273—289.
47. *Пактер М. К., Парамонов Ю. М., Белая Э. С.* Структура эпоксиполимеров.— Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе : Обзор. информ./ НИИТЭХИМ.— М., 1984.— 45 с.
48. *Статистическая модель структуры сетчатого полимера* / В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, В. П. Нисиченко и др.// *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1979.— 21, № 7.— С. 1515—1525.
49. *Ениколопя Н. С.* Некоторые вопросы формирования полимеров сетчатой структуры на основе эпокси-олигомеров // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособ. олигомеров : Препр.— Черногоровка : ИХФ АН СССР, 1977.— Ч. I.— С. 87—142.
50. *Особенности изменения реакционной способности оксиранов при взаимодействии с нуклеофилами различной природы* / М. К. Пактер, Л. Г. Горб, Л. П. Никонова, И. М. Шологон // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1981.— № 8.— С. 48—51.
51. *Благодарова А. А., Непомнящий А. И.* Лаковые эпоксидные смолы.— М. Химия, 1970.— 248 с.
52. *Малиновский М. С.* Окиси олефинов и их производные.— М. Госхимиздат, 1961.— 553 с.
53. *Пакен А. М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы.— Л. : Госхимиздат, 1962.— 963 с.
54. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам.— М. : Энергия, 1973.— 416 с.
55. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопя Н. С.* Сетчатые полимеры : Синтез, структура, свойства.— М. Наука, 1979.— 248 с.
56. *Королев Г. В.* Кинетика и механизм формирования полимерного тела при радикально-инициированной трехмерной полимеризации // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособ. олигомеров : Препр.— Черногоровка : ИХФ АН СССР.— 1977.— Ч. I.— С. 144—178.
57. *Деев И. С., Кобец Л. П.* Микроструктура эпоксидных матриц // *Механика композит. материалов.*— 1986.— № 1.— С. 3—8.
58. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров.— Киев Наук. думка, 1984.— 343 с.
59. *Чернин И. З., Сметов Ф. М., Жердев Ю. В.* Эпоксидные полимеры и композиции.— М. Химия, 1982.— 232 с.
60. *Исследование структуры эпоксидных композиций позитронным методом* / Л. Г. Аравин, Ю. К. Есинов, Ю. В. Жердев и др.// Докл. АН СССР.— 1980.— 251, № 4.— С. 900—904.
61. *Реакционноспособные олигомеры и материалы на их основе : Химический анализ и физико-химические исследования (методы, методики и рекомендации по их применению)* : В 2 ч. / Под ред. Ю. С. Зайцева, М. К. Пактера.— Черкассы : Отд-ние НИИТЭХИМ, 1987.— 212 с.

1. *Бакнелл К. Б.* Ударопрочные пластики : Пер. с англ. / Под ред. И. С. Лишанского.— Л. : Химия, 1981.— 327 с.
2. *Бакнелл К.* Разрушение смесей полимеров // Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена.— М. : Мир, 1981.— Т. 2.— С. 99—139.
3. *Матсуока С., Ишида И.* Множественные переходы в поликарбонате // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Ф. Бойера.— М. : Мир, 1968.— С. 285—299.
4. *Boyer R. F.* Dependence of mechanical properties on molecular motion in polymers // *Polym. Eng. and Sci.*— 1968.— 8, N 3.— P. 161—185.
5. *Бабаевский П. Г., Гростянская Е. Б.* Поверхностная энергия разрушения отвержденных эпоксидных смол // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1975.— 17, № 4.— С. 906—912.
6. *Zahn E.* Luran S-ASA polymer: light resistant, high impact composites // *Appl. Polym. Symp.*— 1969.— N 11.— P. 209—226.
7. *Ogawa M., Takezoi S.* ACS resin — its properties and applications // *Jap. Plast. Age.*— 1973.— 11, N 8.— P. 39—44.
8. *Bair H. E.* Quantitative thermal analysis of polyblends // *Polym. Eng. and Sci.*— 1970.— 10, N 4.— P. 247—250.
9. *Kramer M.* Noryl resins, flexibility of basic technology in a broad family of products // *Appl. Polym. Symp.*— 1970.— N 15.— P. 227—237.
10. *Transparent barrier resins with high nitrile content / E. C. Hugher, J. D. Idol, J. T. Duke, L. M. Wick // J. Appl. Polym. Sci.*— 1969.— 13, N 12.— P. 2567—2577.
11. *Огихара С.* Модификация эпоксидных смол жидкими полимерами // *Когэ дзайрё.*— 1976.— 24, № 7.— С. 81—86.
12. *Sultan J., McGarry F. G.* Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy // *Polym. Eng. and Sci.*— 1973.— 13, N 1.— P. 29—34.
13. *Siebert A. R., Rowe E. H.* Thermoset resin toughening with preformed rubber particles // *Wide World Reinforc. Plast.*— New York : Plenum press, 1974.— 1 — D / 1—1—D / 4.— P. 30—35.
14. *Rowe E. H., Siebert A. R., Drake R. S.* Toughening thermosets with liquid butadiene / acrylonitrile polymers // *Med. Plast.*— 1970.— 47, N 8.— P. 110—112.
15. *Diggwa A. D. S.* Fracture properties of thermosets // *Polymer.*— 1974.— 15, N 2.— P. 101—106.
16. *Drake R. S., McCarthy W. J.* Liquid butadiene-acrylonitrile polymers with reactive terminals // *Rubber World.*— 1968.— 159, N 1.— P. 51—56.
17. *Mallouni I., Pillot C., Pascault J. P.* Synthèse et propriétés de polyépoxydes modifiés a l'aide d'oligomères a terminaisons réactives // *Angew. makromol. Chem.*— 1979.— 81.— P. 19—33.
18. *Riew C. K., Rowe E. H., Siebert A. R.* Rubber-toughened thermosets // *ACS Div. Org. Coat Chem.*— 1974.— 34, N 2.— P. 353—362.
19. *Soldatos A. C., Burhans A. S.* Cycloaliphatic epoxy resins with improved strength and impact coupled with high heat distortion temperature // *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*— 1970.— 9, N 3.— P. 296—300.
20. *Meeks A. C.* Fracture and mechanical properties of epoxy resins and rubber-modified epoxy resins // *Polymer.*— 1974.— 15, N 10.— P. 675—681.
21. *Bucknall C. B., Yoshii T.* Relationship between structure and mechanical properties in rubber-toughened epoxy resins // *Brit. Polym. J.*— 1978.— 10, N 3.— P. 53—59.
22. *Laible R. S., McCarry F. G.* Toughening of high temperature resistant epoxy resins // *Polym. Plast. Technol. and Eng.*— 1976.— 7, N 1.— P. 27—33.
23. *Drake R. S., Siebert A. R.* Elastomer-modified resins for structural application // *SAMPE Quart.*— 1975.— 6, N 4.— P. 11—21.
24. *Soldatos A. C., Burhans A. S.* Reinforcement of thermosetting cycloaliphatic epoxy systems with elastomers // *Multicomponent Polymer Systems.*— Washington : Amer. Chem. Soc., 1971.— P. 531—546.
25. *High performance cycloaliphatic epoxy resins for reinforced structures with improved dynamic flexural properties / A. C. Soldatos, A. S. Burhans, L. F. Cole, W. P. Mulvaney // Epoxy resins.*— Washington : Amer. Chem. Soc., 1970.— P. 86—95.

26. *Manziona L. T., Gillham J. K.* Rubber-modified epoxides : Transitions and morphology // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1981.— 26, N 3.— P. 889—905.
27. *Visconty S., Marchessault R. H.* Light scattering for monitoring the development of texture in ABE resins // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*— 1974.— 15, N 2.— P. 66—71.
28. *McGarry F. G., Sultan J. N.* Crack phenomena in crosslinked glassy polymers // *Compos. Mater.*— 1969.— N 3.— P. 503—511.
29. *Broutmann L., McGarry F. G.* Fracture surface work measurements on glassy polymers by a cleavage technique : Effects of crosslinking and preorientation // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1965.— N 9.— P. 609—626.
30. *Kinloch A. T., Shaw S. T., Hunston D. L.* Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy. 1. Microstructure and fracture studies // *Ibid.*— 1983.— 24, N 10.— P. 1341—1354.
31. *Kinloch A. T., Shaw S. T., Hunston D. L.* Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy. 2. Failure criteria // *Ibid.*— 1983.— 24, N 10.— P. 1355—1363.
32. *Чалых А. Е., Волков В. П., Рогинская Г. Ф.* Структура и свойства эпоксидно-каучуковых композиций // *Пласт. массы.*— 1981.— № 4.— С. 25—27.
33. *Manziona L. T., Gillham T. K., McPerson C. A.* Rubber-modified epoxy : Morphology and mechanical properties // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1981.— 26, N 3.— P. 909—919.
34. *О некоторых факторах, определяющих эффект модификации эпоксидных полимеров / Ю. А. Соколова, Е. М. Готлиб, А. Ш. Шарифуллин и др. // Композиц. полимер. материалы.— 1980.— Вып. 7.— С. 7—10.*
35. *Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Розенберг Б. А.* Механизм формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых систем // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1983.— 25, № 9.— С. 1979—1986.
36. *Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е.* Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксикаучуковых системах // *Там же.*— 1979.— 21, № 9.— С. 2111—2119.
37. *Sultan J. N., Laible R. C., McGarry F. G.* Microstructure of twophase polymers // *Appl. Polym. Symp.*— 1971.— N 16.— P. 127—136.
38. *Daly J., Pethrick R. A.* Rubber-modified epoxy resins. 1. Equilibrium physical properties // *Polymer.*— 1981.— 22, N 21.— P. 32—36.
39. *Modification of epoxide resins with liquid polybutadien derivatives / M. Shimbo, M. Ochi, K. Sasaki, M. Osazaki // J. Adhes. Soc. Jap.*— 1980.— 16, N 7.— P. 271—277.
40. *Пономарева А. И., Веселовский Р. А.* Исследование влияния модификаторов эпоксидных клеев на внутренние напряжения в клеевом шве // *Поверхностные явления в полимерах : Тез. докл. 5 Респ. симп.*— Киев : Наук. думка, 1982.— С. 88.
41. *Влияние температуры и длительной нагрузки на физико-механические характеристики ударостойких эпоксидных клеев и клеевых соединений стали на их основе / К. Т. Вуба, А. С. Фрейдин, Т. Л. Маковецкая и др. // Адгезионные соединения в машиностроении Тез. докл. 2 Всесоюз. межотрасл. науч.-техн. конф.— Рига : Риж. политехн. ин-т, 1983.— С. 123—124.*
42. *Покрывания на основе модифицированных эпоксидных олигомеров / Л. И. Егорова, Т. Я. Кольцова, Л. В. Полякова, М. С. Акутин // Полимерные материалы в машиностроении : Тез. докл. науч.-техн. конф.— Ижевск ; Ижев. политехн. ин-т, 1983.— С. 35.*
43. *Reiw C. K., Rowe E. H., Siebert A. R.* Rubber-toughened thermosets // 168th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet., Atlantic City, Sept. 12.— S. 1., 1974.— P. 48—50.
44. *Kato K.* ABS moulding for electroplating — an electron microscope study // *Polymer.*— 1967.— 8, N 1.— P. 33—35.
45. *Bergen R. L.* Rubber-reinforced plastics, graft polymers versus polymer blend // *Appl. Polym. Symp.*— 1968.— N 7.— P. 41—51.
46. *Kalfoglow N. K., Williams H. L.* Dynamic mechanical properties of epoxy-rubber polyblends // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1973.— N 5.— P. 1377—1385.
47. *Granmer T. H.* Dynamic mechanical analysis of elastomer modified epoxides // *SAMPE Quart.*— 1985.— 16, N 2.— P. 1—6.
48. *Дериновский В. С., Розенберг Б. А.* Изучение эпоксидно-каучуковых систем им-

- пульсным методом ЯМР // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1982.— 24, № 11.— С. 2390—2395.
49. *Modifikace epoxidových pryskyric karalnymi kaucuku s karboxylovymi skupinami. 1. Priprava smesi vytvrzovani a morfologie vytvrzenych pryskyric* / A. Pavlicova, S. Lunak, F. Lednický, K. Dusek // Chem. prum.— 1980.— 30, N 11.— P. 591—597.
 50. *Modifikace epoxidovych pryskyric kapalnymi kaucuku. 2. Mechanicke a tepelne vlastnosti* / A. Pavlicova, S. Lunak, M. Mach, K. Dusek // Ibid.— 1981.— 31, N 1.— P. 28—32.
 51. *Ньюмен С.* Модификация пластмасс каучуками // Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена.— М. : Мир, 1981.— Т. 2.— С. 70—98.
 52. *Newton S., Stella S.* Stress-strain behaviour of rubber reinforced glassy polymers // J. Appl. Polym. Sci.— 1965.— N 9.— P. 2297—2310.
 53. *Бессонов М. И., Кушницкий Е. В.* О некоторых особенностях разрушения закаленного полистирола // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1959.— 1, № 8.— С. 1561—1565.
 54. *Kambour R. P.* Mechanism of fracture in glassy polymers. III. Direct observation of the craze ahead of the propagating crack in poly(methyl methacrylate) and polystyrene // J. Polym. Sci. A-2.— 1966.— 4, N 3.— P. 349—358.
 55. *Kambour R. P.* A review of crazing and fracture in thermoplastics // J. Polym. Sci. D.— 1973.— 7.— P. 1—154.
 56. *Tang B. Z.* The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene // Polym. Eng. and Sci.— 1985.— 25, N 10.— P. 643—651.
 57. *Kambour R. P., Kopp R. W.* Cyclic stress-strain behavior of the dry polycarbonate craze // J. Polym. Sci. A-2.— 1969.— 7, N 11.— P. 183—200.
 58. *Berry T. P.* Fracture processes in polymeric materials. 1. The surface energy of poly(methyl methacrylate) // Ibid.— 1961.— 50, N 3.— P. 107—115.
 59. *Broutman L. T., McGarry F. T.* Fracture surface work measurements on glassy polymers by a cleavage technique. 1. Effects of temperature // J. Appl. Polym. Sci.— 1965.— N 9.— P. 589—608.
 60. *Lavengood R. E., Nicolais L., Narkis M.* A deformational mechanism in particulate-filled glassy polymers // Ibid.— 1973.— N 17.— P. 1173—1185.
 61. *Hagerman E. M.*, Mechanism of yield and fracture in ABS materials // Ibid.— P. 2203—2212.
 62. *Hagerman E. M.* Mechanism of yield and fracture in ABS materials // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.— 1974.— 15, N 1.— P. 217—222.
 63. *Paul N. C., Richards D. H.* An aliphatic amine cured rubber modified epoxide adhesive // Polymer.— 1977.— 18, N 8.— P. 945—950.
 64. *Влияние жидких каучуков на физико-механические свойства эпоксидных полимеров* / Т. А. Кулик, Ю. С. Кочергин, Ю. С. Зайцев и др. // Пласт. массы.— 1985.— № 4.— С. 25—27.
 65. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров.— М. : Химия, 1973.— 448 с.
 66. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты : Пер. с англ. / Под ред. Ю. К. Годовского.— М. : Химия, 1979.— 440 с.
 67. *Vicknell C. B.* The relationship between the structure and mechanical properties of rubber modified thermoplastics // Brit. Plast.— 1967.— 40, N 11.— P. 118—123.
 68. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров.— М. : Химия, 1973.— 296 с.
 69. *Влияние термообработки на физико-механические и релаксационные свойства модифицированных каучуком эпоксиполимеров* / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Композиц. полимер. материалы.— 1986.— Вып. 29.— С. 13—17.
 70. *Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В.* Методы измерения механических свойств полимеров.— М. : Химия, 1978.— 336 с.
 71. *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Мажельский А. И.* О теплостойкости полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1970.— 12, № 5.— С. 1161—1179.
 72. *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров.— М. : Химия, 1975.— 350 с.

73. Исследование ползучести эпоксидных полимеров, модифицированных жидким карбоксилатным каучуком / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, А. А. Аскадский и др. // Композиц. полимер. материалы.— 1983.— Вып. 19.— С. 37—40.
74. Исследование эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина, модифицированного низкомолекулярным каучуком / Ю. С. Кочергин, А. А. Аскадский, Ю. С. Зайцев и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер А.— 1983.— 25, № 12.— С. 2536—2540.
75. Влияние полярности акрилонитрильных каучуков на ползучесть эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Пласт. массы.— 1984.— № 5.— С. 37—38.
76. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 536 с.
77. Перепечко И. И., Квачева Л. А. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в шитых эпоксидных полимерах // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.— 1971.— 13, № 1.— С. 124—130.
78. Перепечко И. И., Трелкова Л. И., Бодрова Л. А. Аномальное влияние густоты пространственной сетки эпоксидных полимеров на их вязкоупругие свойства в стеклообразном состоянии // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1969.— 11, № 1.— С. 3—4.
79. Weber C. D., Gross M. E. In situ toughened high flow structural adhesives // Adhes. Age.— 1974.— 17, N 4.— P. 18—21.
80. Weber C. D., Gross M. E. Modified epoxy adhesives speed honeycomb bonding // Mater. Eng.— 1974.— 79, N 5.— P. 92—93.
81. Matsuda H., Dohi H. Adhesive prominaties of systems of partially neutralized carboxyl-terminated liquid rubber // J. Appl. Polym. Sci.— 1981.— 26, N 6.— P. 1931—1940.
82. Клеи повышенной прочности / Т. Я. Кольцова, М. Л. Кербер, М. С. Акутин и др. // Пласт. массы.— 1981.— № 10.— С. 40—42.
83. Doyle M. J., Lewis A. F., Li H. M. Time-temperature cure behaviour of epoxy based structural adhesives // Polym. Eng. and Sci.— 1979.— 19, N 10.— P. 687—691.
84. Кольцова Т. Я., Рыжиков В. И., Обрубова Н. П. Направленное регулирование свойств клеящих материалов // Достижения в области создания и применения клеев в промышленности.— М.: МДНТП, 1983.— С. 13—17.
85. Vascom W. D., Timmons C. O., Jones R. L. Apparent interfacial failure in mixed-mode adhesive fracture // J. Mater. Sci.— 1975.— 10, N 6.— P. 1037—1048.
86. Vascom W. D., Cottingham R. L., Jones R. L. The fracture of epoxy and elastomer-modified epoxyulymers in bulk and as adhesives // J. Appl. Polym. Sci.— 1975.— 19, N 9.— P. 2545—2563.
87. Shaw S. J., Kinloch A. J. Rubber-modified epoxy adhesives: influence of joint design and test variables // Int. Conf. Adhes. and Adhes.: Sci., Technol. and Appl., Durham, 1980.— London, 1980.— P. 15.1—15.8.
88. Адгезионные свойства эпоксикаучуковых клеевых композиций / Т. А. Кулик, Ю. С. Кочергин, А. А. Аскадский, Ю. С. Зайцев // Пласт. массы.— 1984.— № 12.— С. 8—10.
89. Ударостойкие высокопрочные клеи на основе модифицированных каучуком эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Достижения в области создания и применения клеев в промышленности.— М.: МДНТП, 1983.— С. 21—25.
90. Кочергин Ю. С. Регулирование свойств эпоксидно-каучуковых клеев с помощью наполнителей и ПАВ // Интенсификация процессов склеивания.— Л.: ЛДНТП, 1987.— С. 21—31.
91. Влияние полярности эластомерных модификаторов на свойства эпоксидных композиций / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко и др. // Лакокрасоч. материалы.— 1985.— № 2.— С. 36—38.
92. Зилон А. Д. Адгезия пленок и покрытий.— М.: Химия, 1977.— 352 с.
93. Brewis D. K., Comyn J., Fowler J. R. An alifatic amine cured rubber modified epoxide adhesive. 2. Further evaluation // Polymer.— 1977.— 18, N 8.— P. 951—954.
94. Совместимость эпоксидного олигомера на основе диглицидилового эфира резорцина с олигомерными каучуками различной полярности / Г. В. Высоцкая,

- Р. А. Веселовский, Ю. С. Кочергин и др. // Укр. хим. журн.— 1983.— 49, № 3.— С. 325—328.
95. *Кочергин Ю. С., Кулик Т. А., Кобзева Т. И.* Влияние термодинамической совместимости компонентов на адгезионную прочность модифицированных эпоксидных полимеров // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике орган. соединений.— Куйбышев Б. и., 1985.— С. 166.
 96. *Термодинамическая совместимость эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителей с жидкими карбоксилатными каучуками и ее связь с адгезионной прочностью полимеров* / Г. В. Высоцкая, Р. А. Веселовский, А. Е. Нестеров, Ю. С. Кочергин // Композиц. полимер. материалы.— 1984.— Вып. 20.— С. 50—53.
 97. *Перри Г. А.* Склеивание армированных пластиков.— Л. : Судпромгиз, 1962.— 256 с.
 98. *Динамическая прочность эпоксикаучуковых клеевых композиций в адгезионном соединении* / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, В. И. Ривкинд, Ю. С. Зайцев // Пласт. массы.— 1984.— № 11.— С. 22—23.
 99. *Кардашов Д. А., Петрова А. П.* Полимерные клеи.— М. : Химия, 1983.— 256 с.
 100. *Шолахова А. Б.* Терморезистивные эпоксидные смолы с реакционноспособными концевыми группами // Пласт. массы.— 1965.— № 5.— С. 72—76.
 101. *Чистяков А. И., Сухарева Л. М.* Влияние режимов отверждения на физико-механические свойства клеевых соединений // Там же.— 1967.— № 5.— С. 53—55.
 102. *Липатов Ю. С.* Будущее полимерных композиций.— Киев : Наук. думка, 1984.— 135 с.
 103. *Соголова Т. И.* Физическая модификация полимеров // Успехи химии и физики полимеров.— М. Химия, 1970.— С. 232—252.
 104. *Исследование влияния поверхностно-активных веществ на структурообразование и свойства полиуретанов* / З. А. Терман, Л. Е. Калинина, Л. М. Сухарева, Т. И. Серая // Коллоид. журн.— 1975.— 37, № 3.— С. 601—604.
 105. *Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов и структурообразование в растворах полимеров* / А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, С. С. Михайлова // Докл. АН СССР.— 1962.— 142, № 2.— С. 407—410.
 106. *Санжаровский А. Т., Линьков М. С., Зубов П. И.* Влияние толщины адгезива на прочность клеевых соединений // Пласт. массы.— 1964.— № 3.— С. 43—47.
 107. *Веселовский Р. А., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С.* Изменение свойств клеев под действием поверхностно-активных веществ // Докл. АН СССР.— 1977.— 233, № 6.— С. 1146—1149.
 108. *Веселовский Р. А., Высоцкая Г. В., Липатов Ю. С.* Изменение свойств полимерных клеев под действием поверхностно-активных веществ // Там же.— 1979.— 248, № 4.— С. 915—919.
 109. *Высоцкая Г. В., Нестеров А. Е., Веселовский Р. А.* Совместимость эпоксидной смолы с поверхностно-активным веществом и свойства композитов, отвержденных в их присутствии // Композиц. полимер. материалы.— 1980.— Вып. 7.— С. 11—15.
 110. *Кочергин Ю. С.* Регулирование свойств эпоксидно-каучуковых клеев с помощью наполнителей и ПАВ // Интенсификация процессов склеивания.— Л. : ЛДНТП, 1987.— С. 21—31.
 111. *Веселовский Р. А.* Регулирование свойств клеев с помощью поверхностно-активных веществ // Новые методы получения и исследования полимеров.— Киев : Наук. думка, 1978.— С. 78—89.
 112. *Механизм влияния воды на свойства эпоксиполимеров* / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко и др. // Пласт. массы.— 1985.— № 11.— С. 29—31.
 113. *Young R. J., Beaumont P. W.R.* Failure of brittle polymers by slowcrack growth. Pt. 2. Failure processes in a silica particlefilled epoxy resin composite // J. Mater. Sci.— 1975.— N 10.— P. 1343—1359.
 114. *Radford K. C.* The mechanical properties of an epoxy resin with a second phase dispersion // Ibid.— 1971.— N 6.— P. 1286—1291.
 115. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М. Химия, 1977.— 304 с.
 116. *Наполнители для полимерных композиционных материалов* : Справ. пособие : Пер. с англ. / Под ред. П. Г. Бабаевского.— М. : Химия, 1981.— 736 с.

117. *Композиционные материалы* : В 8 т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крона.— М. : Машиностроение, 1978.— Т. 1—8.
118. *Филлипс Д., Харрис Б.* Прочность, вязкость разрушения и усталостная выносливость полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы.— М. Химия, 1980.— С. 50—146.
119. *Lewis T. B., Nielsen L.* Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1970.— N 14.— P. 144—147.
120. *Manson J. A., Chiu E. H.* Permeation of liquid water in a filled epoxy resin // *J. Polym. Sci. : Polym. Symp.*— 1973.— 41.— P. 95—108.
121. *Nielsen L.* Simple theory of stress-strain properties of filled polymers // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1966.— N 10.— P. 97—103.
122. *Hirai T., Kline D. E.* Dynamic mechanical properties of graphite-epoxy and carbon-epoxy composites // *J. Compos. Mater.*— 1973.— 7, N 2.— P. 160—177.
123. *Shimada J., Kabuki K.* The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. II. The mechanism of photooxidative degradation // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1968.— N 12.— P. 671—682.
124. *Ghaffar A., Scott A., Scott G.* The chemical and physical changes occurring during U. V. degradation of high impact polystyrene // *Eur. Polym. J.*— 1975.— 11, N 3.— P. 271—275.
125. *Bucknall C. B., Street D. G.* Fracture behaviour of rubber-modified thermoplastics after aging // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1968.— N 12.— P. 1311—1320.
126. *Priebe E., Stabenow J. V.* Effekte bei der Alterung schlagzäh modifizierter SaN-Polymerisate. Т. 2. Zusammenhang Zwischen Oberflächenschädigung und Schlagzähigkeit bei ABS // *Kunststoffe.*— 1974.— 64.— S. 497—502.

К главе 6

1. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры.— М. : Мир, 1980.— 480 с.
2. *Development in block copolymers* / Ed. by J. Goodman.— London : Appl. Sci. Publ., 1982.— Vol. 1.— 358 p.
3. *Глуховский В. С., Попова Г. И., Сторожук И. П.* Термозластопласты с полярными блоками.— М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1985.— 43 с.
4. *Кресега Э.* Смеси полимеров со свойствами термозластоластов // *Полимерные смеси* / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена.— М. : Мир, 1981.— Т. 2.— С. 312—338.
5. *Булл А. Л.* Термопластичные каучуки и области их применения // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.*— 1986.— № 1.— С. 28—34.
6. *Ogata S., Kakimoto M., Imai Y.* Synthesis and properties of multiblock copolymers based on polybutadiene and aromatic polyamides // *Macromolecules.*— 1985.— 18, N 5.— P. 851—855.
7. *Gilding D. K., Reed A. M.* Biodegradable polymers for use in surgery — poly(ethylene oxide) poly(ethylene terephthalate) (PEO / PET-copolymers) // *Polymer.*— 1979.— 20, N 12.— P. 1454—1458.
8. *Gilding D. K., Reed A. M.* Biodegradable polymers for use in surgery — polyglycolic / poly(lactic acid) homo- and copolymers // *Ibid.*— P. 1459—1464.
9. *Saam J. C., Ward A. H., Fearon F. W.* Polystyrene — polydimethylsiloxane multiblock copolymers // *Polymerization Reaction and New Polymers.*— Washington, D. C. : Amer. Chem. Soc., 1973.— P. 239—247.
10. *Saam J. C., Ward A. H., Fearon F. W. G.* Polystyrene — polydimethylsiloxane multiblock copolymers // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*— 1972.— 13, N 1.— P. 524—528.
11. *Pat. 3686356 USA, IC CO 8 G 47/10.* Method of blending polyorganosiloxane and organic vinylic thermoplastics and products thereof / J. C. Saam.— Publ. 22.08.72.
12. *Pat. 366052 USA, IC CO 8 G 47/10.* Method of preparing a block copolymer containing a poly-alpha-methylsterene block and poly-diorganosiloxane block / J. C. Saam, F. W. G. Fearon.— Publ. 23.05.72.
13. *Pat. 3678125 USA, IC CO 8 G 47/10.* Siloxane containing thermoplastic / J. C. Saam, F. W. G. Fearon.— Publ. 18.07.72.
14. *Morton M., Kesten Y., Fetters L. J.* Structure and properties of poly(alpha-methylsterene-b-dimethylsiloxane-b-alpha-methylstyrene) // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*— 1974.— 15, N 2.— P. 175—178.

15. *Morton M., Mikesell S. L.* ABA block copolymers of dienes and cyclic sulfides // *J. Macromol. Sci.*— 1973.— 7, N 7.— P. 1391—1397.
16. *Morton M., Kammerreck R. F., Fetters L. J.* Synthesis and properties of block polymers. II. Poly(α -methylsterene) — poly(propylene sulfide) — poly(α -methylsterene) // *Macromolecules.*— 1971.— 4, N 1.— P. 11—15.
17. *Morton M., Kammerreck R. F., Fetters L. J.* Polymerisation and block copolymerisation of cyclic sulphides // *Brit. Polym. J.*— 1971.— 3, N 3.— P. 120—128.
18. *Pat. 3832419 USA, IC CO 8 G 47/04.* Organopolysiloxane — polycarbonate block copolymers / *W. D. Merritt.*— Publ. 27.08.74.
19. *Pat. 3821325 USA, IC CO 8 G 47/10.* Organopolysiloxane — polycarbonate block copolymers / *W. D. Merritt, J. H. Vestergaard.*— Publ. 28.06.74.
20. *Noshay A., Matzner M., Williams J. C.* Silylamine — hydroxyl reaction in the synthesis of organo-siloxane block copolymers // *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*— 1973.— 12, № 4 — P. 268—277.
21. *Matzner M., Noshay A., Schobar D. L.* Block and graft copolymers : Rev. // *Ind. chim. belge.*— 1973.— 38, N 11.— P. 1104—1118.
22. *Валецкий П. М., Сторожук И. П.* Блок-сополимеры поликонденсационного типа // *Успехи химии.*— 1979.— 48, № 1.— С. 75—114.
23. *Lilaonitkul A., Esters G. M., Cooper S. L.* Effect of spherulitic structure on properties of polyether — polyester thermoplastics elastomers // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*— 1977.— 18, N 2.— P. 500—505.
24. *Van Bogar T. W. C., Lilaonitkul A., Cooper S. L.* Morphology and properties of segmented copolymers // *Multiphase polym. symp. 175th meet. Amer. chem. soc., Anaheim Calif., 1978.*— Washington, D. C. : Amer. Chem. Soc., 1979.— P. 3—30.
25. *Свойства* эпоксидных полимеров, модифицированных блок-сополимерами полибутилтерефталата с политетраметиленоксидом / *Ю. С. Кочергин, Т. И. Кобзева, И. П. Сторожук и др.* // *Пласт. массы.*— 1987.— № 6.— С. 10—13.

К главе 7

1. *О взаимодействии* эпоксидных смол со сложными полиэфирами / *Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.*— 1974.— 16, № 9.— С. 718—720.
2. *Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Bulgakova I. A.* Interaction of polyesters with epoxy polymers: insertion of oxirane rings into ester bonds // *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*— 1978.— 16, N 7.— P. 1643—1657.
3. *Комарова Л. И., Bulgakova I. A., Салазкин С. Н.* Interaction of epoxy polymers with polyamides // *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*— 1976.— 14, N 3.— P. 179—181.
4. *Исследование* влияния химического строения эпоксидных олигомеров и кардовых полигетероариленов на их совместимость и свойства получаемых композиций / *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин и др.*— М., 1984.— 52 с.— Деп. в ВИНТИИ 10.12.84, № 7855 — 84 Деп.
5. *Термодинамическая* устойчивость систем полигетероарилена — эпоксидная смола / *А. В. Адамова, А. А. Тарер, Н. Д. Карпова и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1979.— 21, № 2.— С. 388—392.
6. *Gillham T. K.* Review: torsional braid analysis of polymers // *J. Macromol. Sci. B.*— 1974.— 9.— P. 209—237.
7. *Babajevsky P. G., Gillham T. K.* Epoxy thermosetting systems, dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A // *J. Appl. Polym. Sci.*— 1973.— N 7.— P. 2067—2088.
8. *Hartmann B.* Ultrasonic properties of phenolic and poly(phenylquinoxaline) polymers // *Ibid.*— 1975.— N 12.— P. 3241—3255.
9. *Papanicolaou G. C., Paipetis S. A., Theocaris P. S.* Grosslinking studies in plasticized epoxies by means of dynamic measurements // *Ibid.*— 1976.— N 4.— P. 903—910.
10. *Kohnlein E.* Ueber die vernetzung von Athylen-Polymeren und copolymeren // *Kunststoffe.*— 1975.— 65, N 9.— S. 583—588.
11. *Исследование* образования сетчатых систем на основе ненасыщенных производных кардовых диаминов / *Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, Г. С. Гурбич и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.*— 1979.— 21, № 1.— С. 161—166.

12. Исследование динамических механических свойств сеток на основе полифенилхиноксалина и гексаэтиоцианата циклотрифосфазена / Ю. С. Кочергин, А. П. Травникова, А. А. Аскадский и др. // Там же.— 1978.— 20, № 4.— С. 839—845.
13. Becker R., Raubach H. Zur thermischen vernetzung von Polyphenylchinoxalinen // Faserforsch. und Textiltechn.— 1975.— 26, N 8.— S. 406—407.
14. Becker R., Raubach H. Glastemperaturberechnung bei polychinoxalinen // Ibid.— N 2.— S. 51—53.
15. Кочергин Ю. С. Исследование химических превращений методом динамической механической спектроскопии и образование сетчатых систем // Полимерные строительные материалы.— М.: ВНИИстройполимер, 1977.— С. 72—78.
16. Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Слонимский Г. Л. Исследование механических свойств сетчатых систем на основе эпоксидных полимеров и терлостойких ароматических полимеров // Структура и свойства полимерных материалов.— Рига: Зинатне, 1979.— С. 20—26.
17. Аскадский А. А., Кочергин Ю. С. Структура и свойства сеток на основе терлостойких полимеров // Успехи химии.— 1980.— 49, № 5.— С. 848—878.
18. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки.— Киев: Наук. думка, 1979.— 160 с.
19. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Синтез и свойства взаимопроникающих сеток // Успехи химии.— 1976.— 45, № 1.— С. 138—159.
20. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы: Пер. с англ.— М.: Мир, 1984.— 328 с.
21. Абузярова Г. Н., Двакица Н. И., Николаев А. Ф. Акустические материалы на основе олигоэфиракрилатов.— Черкассы, 1984.— 17 с.— Деп. в НИИТЭХИМ 21.07.83, № 751хп — Д 83.
22. Sperling L. H., Grates T. A., Lorenz T. E. Noise damping with methacrylate — acrylate latex interpenetrating polymer networks // J. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.— 1975.— 16, N 1.— P. 274—279.
23. Высокотемпературный (160—220 °С) вибропоглощающий материал на основе термостойких ароматических полимеров / А. А. Аскадский, Г. М. Авилова, Ю. С. Кочергин и др. // Вибропоглощающие материалы и покрытия и их применение в промышленности.— Л.: ЛДНТП, 1976.— С. 4—7.
24. А. с. 534483 СССР, МКИ² С 09 К 3/10. Вибропоглощающая мастика / А. А. Аскадский, Г. М. Авилова, Я. С. Выгодский и др.— Оpubл. 05.11.76, Бюл. № 41.
25. Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Салазкин С. Н. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров // Высокмолекуляр. соединения. Сер. А.— 1978.— 20, № 4.— С. 880—887.
26. Аскадский А. А. Физико-химия полиарилатов.— М.: Химия, 1968.— 216 с.
27. Белкина Л. Н., Аскадский А. А., Коршак В. В. Механические и электрические свойства композиций на основе эпоксидной смолы и полиарилатов // Вопр. радиоэлектрон.— 1975.— Вып. 12.— С. 129—137.
28. Кочергин Ю. С., Кулик Т. А., Манец И. Г. Свойства связующих на основе смесей эпоксидно-каучуковых блок-сополимеров с кардовым полиарилатом // Научно-технические достижения в области наполненных пластиков, применяемых в машиностроении.— М.: МДНТП, 1987.— С. 65—68.
29. Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты.— М.: Химия, 1975.— 448 с.
30. Кобзева Т. И., Кочергин Ю. С., Зайцев Ю. С. Олигокарбонаты для модификации эпоксидных смол // Пласт. массы.— 1986.— № 1.— С. 40—41.
31. Исследование релаксационных переходов в ароматических терлостойких полимерах / О. Г. Никольский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Г. Л. Слонимский // Механика композит. материалов.— 1983.— № 6.— С. 963—972.
32. Raghawa R. S. Secondary transitions and fracture toughness of cured epoxy resins and their blends with polyethersulfones // 28th Nat. SAMPE Symp. and Exhib.— 1983.— Vol. 28.— P. 367—373.

К главе 8

1. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации.— М. Химия, 1980.— 248 с.
2. Лихтман В. Н., Щуксин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика ме-

- таллов : Адсорбционные явления в процессе деформации и разрушения металлов.— М. : Изд-во АН СССР, 1962.— 304 с.
3. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров.— М. : Химия, 1978.— 328 с.
 4. *Казакевич С. А., Козлов П. В., Писаренко А. П.* Влияние некоторых сред на спонтанную ориентацию полимерных пленок // Физ.-хим. механика материалов.— 1968.— 4, № 3.— С. 247—252.
 5. *Казакевич С. А., Козлов П. В., Писаренко А. П.* Влияние сред и статических нагрузок на спонтанную ориентацию полимерных пленок // Там же.— № 5.— С. 585—590.
 6. *Казакевич С. А., Козлов П. В.* Влияние предварительного нагружения на прочность полимерных пленок // Там же.— 1972.— 8, № 5.— С. 84—88.
 7. *Matsushige K., Baer E., Radcliffe S. V.* The mechanical behavior of polystyrene under pressure // J. Mater. Sci.— 1975.— 10, N 5.— P. 833—845.
 8. *Garcia-Fierro T. L., Aleman T. V.* Diffusion of water in glassy epoxide prepolymers // Polym. Eng. and Sci.— 1985.— 25, N 7.— P. 419—424.
 9. *Peysner P., Bascom W. D., Research N.* The anomalous lowering of the glass transition of epoxy resin by plasticization with water // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.— 1979.— 20, N 2.— P. 677.
 10. *Peiser P., Bascom W. D.* The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water // J. Mater. Sci.— 1981.— 16, N 1.— P. 75—83.
 11. *Bascom W. D.* Water at the interface // J. Adhes.— 1970.— 2.— P. 161—183.
 12. *Plueddemann C.* Silanes in bonding thermoplastic polymer to mineral surfaces // Appl. Polym. Symp.— 1972.— N 19.— P. 75—90.
 13. *Kaas R. L., Kardos R. L.* The interaction of alkoxy silane coupling agents with silica surfaces // Polym. Eng. and Sci.— 1971.— 11, N 1.— P. 11—18.
 14. *DiBenedetto A. T., Wambach A. D.* The fracture toughness of epoxy glass-bead composites // Int. J. Polym. Mater.— 1972.— N 1.— P. 159—173.
 15. *Mostovoy S., Ripling K. J.* Influence of water on stress corrosion cracking of epoxy bonds // J. Appl. Polym. Sci.— 1969.— 13, N 6.— P. 1083—1111.
 16. *Outwater J. O., Murphy M. C.* The influences of environment and glass finishes on the fracture energy of glass-epoxy joints // J. Adhes.— 1970.— N 2.— P. 242—253.
 17. *Galperin I., Kwei T. K., Arnheim W. M.* Effect of humidity on the tensile properties of filled and unhumidity epoxy polymer // J. Appl. Polym. Sci.— 1965.— 9, N 9.— P. 3215—3216.
 18. *Manson J. A., Chiu E. H.* Effect of water on the mechanical dielectrical and swelling behavior of a glass-sphere-filled epoxy resins // Polym. Prepr.— 1973.— 14, N 1.— P. 469—474.
 19. *Keenan J., Seferis J. C., Quinlivan J. T.* Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a highperformance structural epoxy // J. Appl. Polym. Sci.— 1979.— 24, N 12.— P. 2375—2387.
 20. *Mey P., Karasz F. E.* Epoxy-water interactions // Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem., Prepr.— 1978.— 39.— P. 468—472.
 21. *Мэй П., Карааш Ф.* Взаимодействие воды с эпексидными смолами // Вода в полимерах : Пер. с англ. / Под ред. С. Роуланда.— М. : Мир, 1984.— С. 462—478.
 22. *Дудина Л. А., Дажвадан Э. А., Ефремова А. И.* Взаимодействие компонентов эпексидных связующих с органическими волокнами // Композиц. полимер. материалы.— 1984.— Вып. 21.— С. 27—30.
 23. *О теплостойкости полимерных композиционных материалов с волокнистыми наполнителями / Л. А. Дудина, Т. А. Анискина, А. И. Ефремова и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.— 1983.— 25, № 8.— С. 594—597.
 24. *Иллингер Дж., Шнейдер Н.* Взаимодействие воды с эпексигруппами в трех типах эпексидных смол и композитах на их основе // Вода в полимерах : Пер. с англ. / Под ред. С. Роуланда.— М. : Мир, 1984.— С. 528—540.
 25. *Воздействие жидких сред на свойства эпексидно-каучуковых полимеров / Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко, Ю. С. Кочергин и др.* // Пласт. массы.— 1986.— № 12.— С. 19—20.
 26. *Кочергин Ю. С., Кулик Т. А., Манец И. Г.* О влиянии жидких сред на свойства эпексидных клеев // Новые клеи и технология склеивания.— М. : МДНТП, 1986.— С. 92—96.

27. Влияние воды на релаксационные свойства эпоксикаучуковых полимеров / Ю. С. Кочергин, А. Ф. Прядко, Т. А. Кулик, Т. П. Слюсаренко // Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных полимеров.— М. : НИИТЭХИМ, 1985.— С. 83—90.
28. Ускорение процесса отверждения эпоксидных полимеров в воде на глубоких стадиях превращения / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Кинетика и механизм макромолекулярных реакций.— Черноголовка : ИХФ АН СССР, 1984.— С. 25.
29. Свойства эпоксиполимеров, отвержденных бисимидазолином себациновой кислоты / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, А. Ф. Прядко и др. // Пласт. массы.— 1984.— № 12.— С. 15—17.
30. *Brewis D. M., Comyn J., Shalash R. J. A.* Interaction of water with some epoxide adhesives // *Polymer*.— 1980.— 21, N 3.— P. 357—360.
31. *McMillan J. A., Los S. C.* Vitreous ice: irreversible transformations during warm-up // *Nature*.— 1965.— 206, N 4986.— P. 806—807.
32. *Rasmussen D. H., Mackenzie A. P.* The glass transition in amorphous water : Application of the measurements to problems arising in cryobiology // *J. Phys. Chem.*— 1971.— 75, N 7.— P. 967—973.
33. Розенберг Б. А. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров // Кинетика и механизм макромолекулярных реакций : Тез. Всесоюз. совещ., 10—12 янв. 1984 г.— Черноголовка ИХФ АН СССР, 1983.— С. 39.
34. Особенности кинетики формирования эпоксидных сеток / Л. М. Богданова, И. М. Бельговский, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг // Там же.— С. 40.

К главе 9

1. Кардашев Д. А. Синтетические клеи.— М. : Химия, 1976.— 504 с.
2. Кардашев Д. А. Конструкционные клеи.— М. : Химия, 1980.— 288 с.
3. Петрова А. П. Термостойкие клеи.— М. : Химия, 1977.— 200 с.
4. Новые высокопрочные эпоксидные клеи с широким температурным интервалом эксплуатации / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Т. Л. Маковецкая, Н. П. Обрубова // Клеи специального назначения.— Л. : ЛДНТП, 1982.— С. 21—25.
5. Манец И. Г., Кочергин Ю. С., Кулик Т. А. Применение полимерных клеев в технологических процессах эксплуатации и ремонта горношахтного оборудования // Вопросы эксплуатации шахтных стационарных установок.— Донецк : ВНИИГМ, 1985.— С. 221—233.
6. Эпоксидный клей с малым уровнем внутренних напряжений / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, В. А. Липская, А. Ф. Прядко // Состояние, перспективы и проблемы развития полимерных клеев до 2000 года.— Кировскан ГИПК, 1984.— С. 31—34.
7. Новый клей для судоремонта / Ю. С. Кочергин, Ю. С. Зайцев, Т. А. Кулик, В. А. Липская // Там же.— С. 24—26.
8. Кочергин Ю. С., Кулик Т. А., Зайцев Ю. С. Эпоксидные композиционные материалы для ремонта горношахтного оборудования // Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении.— Ворошиловград : Ворошиловград. машиностроит. ин-т, 1987.— С. 30—31.
9. Новые эпоксидные клеи холодного отверждения и их применение в народном хозяйстве / Б. И. Круглов, Т. С. Бабиц, Т. А. Кулик, В. А. Симонов // Пласт. массы.— 1978.— № 4.— С. 52—53.
10. Водостойкий конструкционный клей ВАК и его применение при подводном ремонте судов на плаву / Р. А. Веселовский, Ж. И. Шанаев, И. Я. Каменецкий, Т. Е. Тихонова // Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов.— Л. : ЛДНТП, 1975.— С. 15—18.
11. Опыт применения клея ВАК для ремонта подземных и подводных трубопроводов и резервуаров / Т. Э. Липатова, Р. А. Веселовский, Ю. К. Значков и др. // Трансп. и хранение нефти и нефтепродуктов.— 1974.— № 8.— С. 3—8.
12. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П. Г. Бабаевского.— М. : Химия, 1980.— 256 с.
13. Клей для дейдвудных уплотнений / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, В. Ф. Строганов и др. // Технология судостроения.— 1985.— № 5.— С. 39—40.

14. *Ударостойкие* высокопрочные клеи на основе модифицированных каучуком эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Достижения в области создания и применения клеев в промышленности.— М. : МДНТП, 1983.— С. 20—23.
15. *Фрейдин А. С., Малярик М. Г.* Быстротвердеющие олигомерные клеи, модифицированные эластомерами // Интенсификация процессов склеивания.— Л. : ЛДНТП, 1987.— С. 37—43.
16. *Petri R.* Mit Kunststoffe gebundene Estriche // Boden, Wand, deske.— 1977.— N 11.— S. 65—72.
17. *Кулик Т. А., Манец И. Г., Кочергин Ю. С.* Клеи для полиамидов и фторорганических резин // Новые клеи и технология склеивания.— М. : МДНТП, 1986.— С. 24—28.
18. *Эпоксидный* клей для ремонта горношахтного оборудования / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, И. Г. Манец и др. // Пласт. массы.— 1987.— № 5.— С. 47—49.
19. *Манец И. Г., Кочергин Ю. С., Кулик Т. А.* Клеевой ремонт гибких шахтных кабелей // Уголь.— 1987.— № 6.— С. 36—37.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Условные обозначения и сокращения	5
Глава 1. Эпоксидные олигомеры и отвердители	8
1.1. Номенклатура и классификация эпоксидных олигомеров	8
1.2. Основные характеристики эпоксидных олигомеров	11
1.3. Классификация отвердителей	16
1.4. Основные характеристики отвердителей	17
1.5. Синтез и ассортимент отечественных эпоксидных смол и отвердителей	22
Глава 2. Физикохимия эпоксидных олигомеров	26
2.1. Фракционный состав и молекулярные характеристики эпоксидных олигомеров	26
2.2. Растворы эпоксидных олигомеров	31
2.3. Структурная организация эпоксидных олигомеров	32
2.4. Активность эпоксидных смол	36
Глава 3. Структурная организация эпоксиполимеров	38
3.1. Общие представления о структурной организации сетчатых полимеров	38
3.2. Количественная характеристика структурной организации сетчатых полимеров	40
3.3. Анализ представлений о структуре и свойствах эпоксиполимеров	42
3.3.1. Молекулярная структура и свойства эпоксиполимеров	42
3.3.2. Топологическая структура и свойства эпоксиполимеров	46
3.3.3. Надмолекулярная структура, микроструктура и свойства эпоксиполимеров	47
Глава 4. Формирование полимеров на основе эпоксидных олигомеров	56
4.1. Поликонденсация с аминами	56
4.2. Поликонденсация с ангидридами карбоновых кислот	61
4.3. Ионная полимеризация	66
4.3.1. Полимеризация эпоксисоединений под действием третичных аминов	67
4.3.2. Полимеризация эпоксисоединений под действием комплексов трехфтористого бора	70
4.4. Формирование полимерной сетки и микроструктуры	73
4.4.1. Статистический подход к формированию полимерной сетки	73
4.4.2. Формирование полимерной сетки (по данным импульсного метода ЯМР)	79
4.4.3. Формирование микроструктуры эпоксиполимеров	80
Глава 5. Структура и свойства ударопрочных материалов на основе эпоксидных полимеров	83
5.1. Механизм упрочнения эпоксидных полимеров жидкими каучуками	83
5.2. Влияние способов введения каучуков на свойства эпоксидных полимеров	87

5.3. Влияние термообработки на физико-механические и релаксационные свойства модифицированных каучуком эпоксиполимеров	95
5.4. Исследование ползучести эпоксидно-каучуковых полимерных композиций	97
5.5. Адгезионные свойства эпоксидно-каучуковых полимерных композиций	100
5.6. Динамическая прочность эпоксидно-каучуковых клеевых композиций в адгезионном соединении	109
5.7. Регулирование свойств эпоксидно-каучуковых полимерных композиций с помощью поверхностно-активных веществ	112
5.8. Свойства наполненных эпоксидно-каучуковых полимерных композиций	116
5.9. Влияние термостарения на свойства эпоксидно-каучуковых полимерных композиций	119
Глава 6. Смеси эпоксидных полимеров с термоэластопластами	124
6.1. Общие представления о термоэластопластах	124
6.2. Свойства смесей эпоксидных полимеров с полибутилентерефталат-политетраметиленоксидными блок-сополимерами	125
6.3. Структура и свойства эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфон-полидиметилсилоксанполисульфоновым блок-сополимером	131
Глава 7. Структура и свойства полимеров на основе смесей эпоксидных олигомеров с теплостойкими полигетероариленами	139
7.1. Исследование кинетики отверждения эпоксидных олигомеров кардовыми полигетероариленами	139
7.2. Предельные механические и динамические релаксационные свойства сетчатых систем на основе эпоксиолигомеров и полиарилата Ф-2	141
7.3. Ползучесть линейных и сетчатых структур на основе полиарилатов и эпоксидных олигомеров	144
7.4. Свойства эпоксидно-каучуковых полимерных композиций, отвержденных кардовыми полигетероариленами	148
7.5. Исследование эпоксидных полимеров, модифицированных олигокарбонатами и олигосульфонами	152
Глава 8. Влияние жидких сред на свойства эпоксидных полимеров	159
Глава 9. Разработка и исследование эпоксидных клеев	168
9.1. Клей для судоремонта и судостроения	168
9.1.1. Высокопрочные клеи для металлов и стеклопластиков	169
9.1.2. Клей для дейдвудных уплотнений	173
9.2. Композиции для строительства	173
9.2.1. Эпоксидные клеи для цементно-стружечных плит	174
9.2.2. Мастика для монолитного покрытия полов промышленных зданий	174
9.3. Эпоксидный клей для полиамидов	175
9.4. Эпоксидный клей с малым уровнем внутренних напряжений	175
9.5. Клей для ремонта горно-шахтного оборудования	176
9.5.1. Композиция для ремонта технологических трубопроводов	176
9.5.2. Клей для ремонта гибких шахтных кабелей и конвейерных лент	177
Списки литературы	178