

# *ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ* **ЖУРНАЛ**

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



**МАРТ ТОМ XXIV, № 3**

---

**МИНСК · 1973**

УДК 536.21

Ю. Н. Краснобокий, В. П. Дущенко

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Исследовано влияние различных концентраций пластификаторов дибутилфталата и тиокала на структуру, теплофизические и механические свойства эпоксидной смолы ЭД-5. Показано, что в зависимости от природы и концентрации пластификатора в значительной мере изменяется весь комплекс исследуемых свойств. Сделан вывод о механизмах пластификации названными веществами эпоксидной смолы при их различном содержании в полимере.*

Эпоксидные смолы (ЭС) в настоящее время находят все более широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства. Однако в чистом виде их применение в значительной степени ограничено из-за высокой хрупкости и малой скорости релаксации напряжений, обусловленных сильным межмолекулярным взаимодействием и жесткостью цепей трехмерной сетки, образующейся при отверждении [1, 2]. Поэтому во всех эпоксидных компаундах (ЭК), используемых на практике, как правило, в качестве обязательного компонента присутствует тот или иной пластификатор [1—4]. Применение пластификаторов различной природы способствует устранению названных выше недостатков. Подбором соответствующих пластифицирующих агентов можно осуществить любой из известных для аморфных полимеров тип пластификации ЭС — межструктурный, молекулярный или смешанный [5]. В зависимости от механизма пластификации по-разному изменяется структура ЭС и соответственно весь комплекс их физико-механических свойств.

Наиболее часто для пластификации ЭС используются дибутилфталат (ДБФ) и низкомолекулярные полисульфидные каучуки — тиоколы [3, 4]. В настоящее время создано такое положение, что различные свойства ЭК с ДБФ и тиоколами изучены достаточно широко, однако механизм пластификации ЭС этими ингредиентами до конца еще не ясен. Если большинство авторов сходит на том, что механизм пластификации ЭС ДБФ носит межструктурный характер [1, 3, 6], то объяснение механизма пластификации ЭС тиоколами вызывает некоторые затруднения. Так, по [6] тиоколы не образуют химических связей со смолой или же число их слишком мало для создания единой трехмерной структуры, и пластифицирующее действие этих пластификаторов определяется только уменьшением межмолекулярного взаимодействия между несвязанными участками рядом расположенных макромолекул. Этим авторы [6] объясняют значительное ухудшение важнейших показателей отвержденных ЭС с пластификаторами данного типа. В то же время в работах [3, 4] имеются данные, свидетельствующие об улучшении некоторых физико-механических характеристик эпоксидно-тиокольных компаундов. В [7] указывается, что тиоколы достаточно хорошо совмещаются

с ЭС в любых соотношениях. На основании того, что никакими селективными растворителями не удалось выделить из смеси исходные продукты, авторы [7] делают вывод, что при этом происходит взаимодействие эпоксидных групп ЭС и меркаптановых групп тиокола с образованием эпоксидно-тиокольного сополимера. Однако, как подчеркивают сами авторы [7], никакими физическими методами такое взаимодействие подтвердить не удалось. В более поздней работе [8] этими же авторами была предпринята попытка обнаружить химическое взаимодействие между ЭС и тиоколом методом ЯМР. Однако и этот метод оказался не способным разрешить эту задачу. Полученная линия ЯМР имеет вид, характерный для двухкомпонентных систем. Такое несоответствие результатов химического анализа и результатов физических методов исследования, авторы [7, 8] объясняют тем, что хотя тиоколы и взаимодействуют с ЭС, но при этом образуют очень небольшое число сшивок, которые не обнаруживаются из-за низкой чувствительности физических методов исследования.

Приведенный краткий обзор свидетельствует о некоторой неоднозначности имеющихся литературных данных, касающихся свойств и механизма пластификации ЭС тиоколами. Поэтому важно дальнейшее исследование этого вопроса.

В [8] подчеркивается, что прививка каучуков, образующих гибкие поперечные мостики, резко увеличивает эластичность системы при незначительном снижении механической прочности. При этом конечные свойства структурированных продуктов определяются разнообразием структур, образующихся привитых сополимеров. Последнее указывает на то, что некоторую информацию относительно механизма пластификации полимера тем или иным пластификатором могут дать методы структурных исследований.

Исследование влияния различных количеств тиокола и ДБФ на структуру ЭС проводилось нами путем изучения электронных микрофотографий сколов пластифицированных образцов и измерения микротвердости. В [9] показано, что электронная микроскопия дает особенно богатую информацию в том случае, если параллельно ведутся исследования других свойств этих же систем. По просьбе авторов [9] нами было проведено исследование теплофизических свойств наполненных ЭК. Как следует из этой работы, данные теплофизических измерений хорошо коррелируют с результатами электронной микроскопии, а также результатами исследований механических и других свойств изучаемых в этой работе наполненных эпоксидных систем. Поэтому для выяснения возможностей теплофизических методов по обсуждаемому вопросу параллельно с изучением структуры пластифицированных ЭК мы также проводили исследование комплекса их теплофизических свойств: удельной теплоемкости ( $c_p$ ), коэффициентов теплопроводности ( $\lambda$ ) и температуропроводности ( $a$ ), а также температур стеклования ( $T_c$ ). Кроме того, что данные о теплофизических свойствах ЭК имеют самостоятельное важное практическое значение, оказалось, что они позволяют также сделать некоторые выводы относительно механизма пластификации эпоксидных смол тиоколами и ДБФ.

ЭС ЭД-5, отвердитель ПЭПА, пластификаторы тиокол и ДБФ были те же, что и в [10, 11]. Приготовление и отверждение образцов производилось по методике [10—12]. Электронные микрофотографии обратных реплик со сколов образцов получены на микроскопе УЭМВ-100В. Исследование температурных и концентрационных зависимостей  $c_p$  проведено по методике [13], коэффициента  $\lambda$  — по [12, 14], коэффициента  $a$  — по [15]. Исследование твердости изучаемых систем проведено на микро-

твердомере ПМТ-3. Погрешность измерения коэффициента  $\lambda$  не превышала 5%,  $c_p$  и  $a$  — 3%.

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии систем ЭД-5+ +тиокол. Из рисунка видно, что при увеличении в 3 тыс. раз надмолекулярная структура чистой смолы ЭД-5 не разрешается. Постепенное увеличение концентрации тиокола приводит к укрупнению структурных элементов полимера и при содержании 7—10 вес. ч. тиокола глобулярная структура ЭС становится четко выраженной. Это согласуется с выводами [7, 8] о повышении гибкости цепей таких систем и увеличении их подвижности. Увеличение гибкости и соответственно подвижности цепей ЭС происходит за счет образования более гибких поперечных сшивок при взаимодействии функциональных групп тиокола с ЭС в соответствии со схемой, предложенной в [8]. Увеличение подвижности цепей в свою очередь по [5] является необходимым условием для перехода от малых мономолекулярных глобул ЭС к полимолекулярным и их дальнейшей агрегации. Это и наблюдается на приведенных фотографиях.

Таким образом, системы ЭС с содержанием тиокола до 10—15 вес. ч. представляют собой эпоксиполисульфидный сополимер с единой трехмерной сеткой и крупными надмолекулярными образованиями глобулярного типа. На рис. 1, 10 для сравнения приведена электронная микрофотография образца чистой смолы, увеличение 23 тыс. раз. Видно, что глобулы эпоксиполисульфидного сополимера при увеличении в 3 тыс. раз такой же величины, как глобулы чистой смолы при увеличении в 23 тыс. раз, т. е. в этом случае происходит пластификация ЭС тиоколом по молекулярному механизму. Этим и объясняется тот факт, что при малых концентрациях тиокола часто наблюдается повышение значений некоторых физико-механических показателей таких систем [3, 4]. При дальнейшем увеличении концентрации тиокола в ЭС (20 вес. ч. и выше) четкие очертания отдельных агрегатов из глобул исчезают (рис. 1, 7), а элементы структуры полимера разделены целыми «микроозерами» тиокола (рис. 1, 8, 9). По-видимому, наряду с прививкой тиокола по функциональным группам он, располагаясь между надмолекулярными образованиями полимера, ослабляет межмолекулярное взаимодействие между ними. Образование такой микрогетерогенной системы приводит к сильному разрыхлению структуры образцов, о чем и свидетельствуют электронные микрофотографии. Очевидно, в этом случае пластификация ЭС тиоколом осуществляется по смешанному типу.

Приведенные выше рассуждения находят свое отражение также в изменении величины  $c_p$  пластифицированных систем с увеличением концентрации пластификаторов (рис. 2, а).

Из рис. 2, а следует, что значения  $c_p$  систем ЭС с ДБФ при концентрации последнего до 5 вес. ч. несколько уменьшаются. Дальнейшее увеличение концентрации ДБФ приводит к возрастанию значений  $c_p$  систем подобно ЭК с тиоколом. Такое изменение удельной теплоемкости систем ЭС с малыми концентрациями ДБФ свидетельствует о межструктурном характере пластификации ее этим пластификатором. В отвержденной ЭС ДБФ, будучи межструктурным пластификатором, оказывается несвязанным с макромолекулами полимера, образовавшими трехмерную сетку, в результате чего роль пластификатора сводится главным образом к снижению стерических препятствий, т. е. он играет роль «смазки» [16]. Приобретение вследствие этого некоторой подвижности надмолекулярных структур приводит, очевидно, к такой их переупаковке, при которой суммарный вклад в значение  $c_p$  систем подвижности макромолекул, объединенных в эти структуры, уменьшается. Приобретение же некоторой подвижности самими надмолекулярными образованиями не компен-

еирует уменьшения общей подвижности макромолекул, что и сказывается на уменьшении значений  $c_p$  таких систем.

На рис. 1, 11—14 показаны электронные микрофотографии сколов образцов чистой смолы и с ДБФ. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ДБФ от 10 до 20 вес. ч. приводит к «набуханию» глобул, слиянию и увеличению их размеров. Видно также, что надмолекулярные образования разделены прослойками ДБФ, вклад собственной теплоемкости которого в значения  $c_p$  систем в этом случае становится, очевидно, уже ощутимым. Накопление ДБФ в системах и такое его влияние на надмолекулярную структуру ЭС приводит к значительному разрыхлению образцов, что и находит свое отражение в возрастающем изменении хода  $c_p$  при увеличении концентрации ДБФ. В отличие от эпоксидных си-

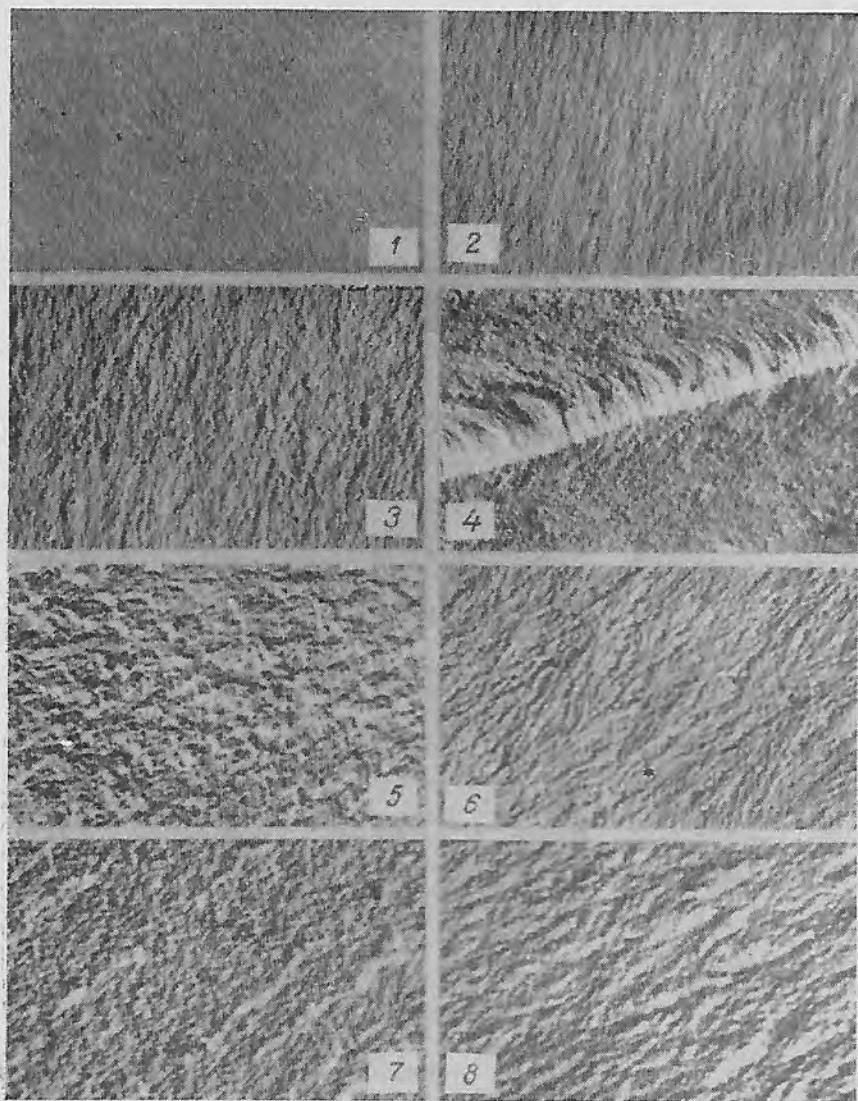
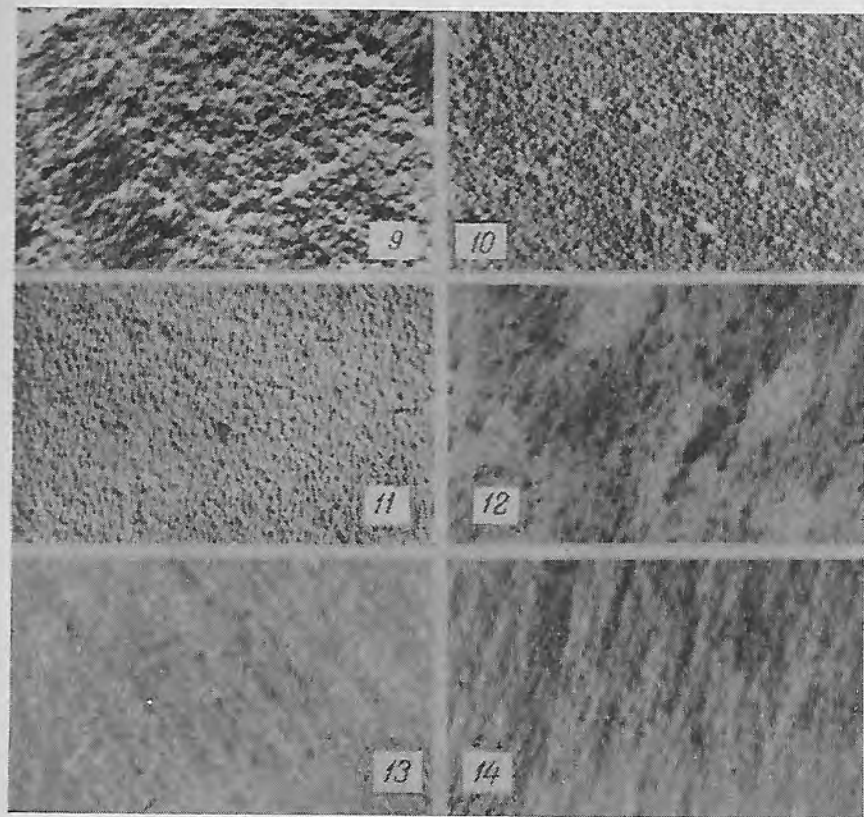


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии сколов образцов: 1 — чистая ЭД-5; 2 — ЭД-5+25; 9 — ЭД-5+30 вес. ч. тиокола, увеличение 3 тыс. раз; 10 — чистая ЭД-5, увеличение ч. ДБФ, уве

с тем с ДБФ зависимости  $c_p$  — концентрация для эпоксидно-тиокольных композиций — имеют возрастающий характер во всем диапазоне концентраций последнего. Увеличение значений  $c_p$  систем с малым содержанием тиокола следует связывать с отмеченным выше возрастанием подвижности кинетических цепей полимера и увеличением числа их степеней свободы в результате увеличения гибкости трехмерной сетки смолы за счет внедрения в нее более гибких цепочек тиокола. При больших содержаниях тиокола наряду с этим увеличивается также вклад собственной теплоемкости пластификатора в значение  $c_p$  систем. Причем из рис. 2, а видно, что при больших концентрациях ДБФ ход зависимости  $c_p$  от концентрации ДБФ почти совпадает с аналогичной зависимостью для систем ЭС с тиоколом. Этому соответствует при содержании 20 вес. ч. ДБФ (рис. 1, 14) исчезновение какой-либо четкой упорядоченной структуры ЭС и наибольшее разрыхление образцов. По-видимому, при больших содержаниях ДБФ его пластифицирующее действие на ЭС ничем не отличается от систем ЭС с большим содержанием тиокола.

Эти данные электронной микроскопии и измерений  $c_p$  хорошо подтверждаются также результатами измерений коэффициентов  $\lambda$  и  $a$  исследуемых систем. Как видно из рис. 2, б, в, при малых содержаниях обоих пластификаторов условия теплопереноса в полимере улучшаются. В системах с тиоколом это может быть объяснено увеличением сегментальной подвижности макроцепей в результате увеличения их гибкости [17]. Причиной увеличения значений коэффициентов  $\lambda$  и  $a$  в системах



ЭД-5+3; 3 — ЭД-5+5; 4 — ЭД-5+7; 5 — ЭД-5+10; 6 — ЭД-5+15; 7 — ЭД-5+20; 8 — лichenie 23 тыс. раз; 11 — чистая ЭД-5; 12 — ЭД-5+10; 13 — ЭД-5+15; 14 — ЭД-5+20 лichenie 23 тыс. раз

ЭС+ДБФ, по-видимому, является уменьшение контактного термического сопротивления на границе раздела надмолекулярных структур. Располагаясь между глобулами ЭС, тонкие прослойки ДБФ играют роль «контактной смазки» между ними, улучшая тем самым условия теплопереноса в образцах. Дальнейшее увеличение концентрации обоих пластификаторов приводит к уменьшению значений коэффициентов  $\lambda$  и  $a$ , что соответствует данным электронной микроскопии, указывающим на значительное разрыхление структуры образцов в области больших концентраций пластификаторов.

Таким образом, данные электронной микроскопии и теплофизических измерений свидетельствуют о том, что в области малых концентраций

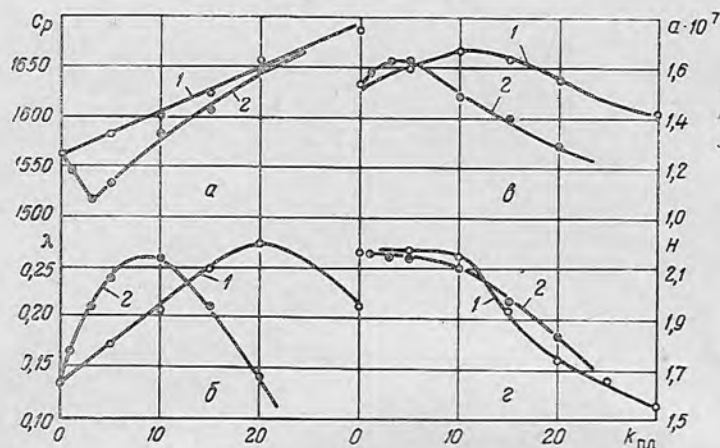


Рис. 2. Зависимости:  $a$  — удельной теплоемкости,  $дж/кг \cdot град$ ;  $b$  — коэффициента теплопроводности,  $вт/м \cdot град$ ;  $v$  — коэффициента температуропроводности,  $м^2/сек$ ;  $z$  — микротвердости,  $кг/мм^2$ , смолы ЭД-5 от концентрации тиокола (1) и ДБФ (2).  $k_{пл}$  — концентрация пластификатора, вес. ч.

(до 10 об. %) в системах ЭС+тиокол имеет место молекулярный тип пластификации, а в системах ЭС+ДБФ — межструктурный. В области больших концентраций тип пластификации ЭС этими пластификаторами подобный и носит смешанный характер. (Поскольку ДБФ не взаимодействует со смолой, то по отношению к нему выражение «смешанный тип пластификации» следует истолковывать как чисто внешний эффект проникновения ДБФ в верхние слои глобул и разрыхление их).

Об этом свидетельствуют также результаты измерений микротвердости исследуемых систем (рис. 2,  $z$ ). При малых содержаниях тиокола в ЭС микротвердость систем изменяется очень мало, что свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов с образованием единой достаточно прочной пространственной сетки. Введение ДБФ в ЭС даже в малых дозах приводит к постепенному падению твердости образцов. Это подтверждает межструктурный характер пластификации ЭС ДБФ. ДБФ, располагаясь между надмолекулярными образованиями ЭС, ослабляет связи между ними, поэтому падение твердости связано с тем, что при сдвиговой деформации, вызываемой внедрением индентора твердомера, контакты между глобулами легко разрушаются и вся система ослабляется. Дальнейший ход кривых, соответствующий системам с большим содержанием пластификаторов, указывает на то, что в этом случае действие ДБФ и тиокола на микротвердость ЭС почти аналогично.

Высказанные предположения о названных механизмах пластификации подтверждаются и зависимостями  $T_c$ , определенных как средние тем-

температуры области резкого возрастания теплоемкости на зависимостях  $c_p(T)$  [18], от концентрации пластификаторов (рис. 3). В обоих случаях с увеличением концентрации пластификаторов  $T_c$  сдвигается в сторону меньших температур, но характер зависимости  $T_c$  от концентрации пластификатора различен для ДБФ и тиокола. Для тиокола снижение  $T_c$  в области до 15 об. % описывается уравнением  $\Delta T_c = 1,3 \varphi$ , где  $\Delta T_c$  — снижение  $T_c$ ;  $\varphi$  — объемная доля тиокола. Для ДБФ снижение  $T_c$  более значительно и подчиняется в области концентрации до 10 об. % зависимости  $\Delta T_c = 100 n$ , где  $n$  — мольная доля ДБФ. При больших концентрациях тиокола и ДБФ характер изменения  $T_c$  подобный и описывается одним уравнением  $\Delta T_c = 0,25 \varphi$ . Это говорит о том, что механизм пла-

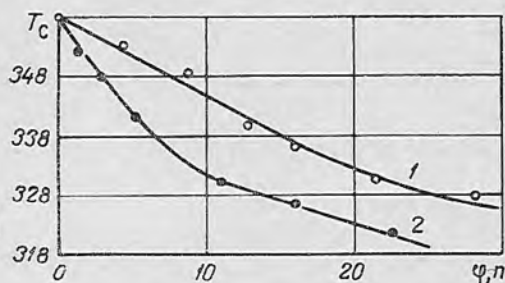


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования,  $^{\circ}\text{K}$ , смолы ЭД-5 от концентрации тиокола (1) и ДБФ (2)

стификации в этом случае одинаков. При больших концентрациях тиокола в системе образуется его непрореагировавший избыток, который действует как и ДБФ, т. е. приводит к некоторому снижению  $T_c$  и повышению значений  $c_p$ .

Таким образом, в результате проведенного исследования показана принципиальная возможность применения теплофизических методов исследования для определения типа пластификации полимеров; показано, что однозначного ответа на вопрос о механизме пластификации ЭС тем или иным пластификатором дать нельзя, при этом необходимо указывать его концентрацию в полимере; установлено, что при концентрации тиокола и ДБФ в ЭС примерно до 10 об. % в первом случае имеет место молекулярный тип пластификации, во втором — межструктурный. При более высоких концентрациях этих пластификаторов в ЭС имеет место смешанный тип пластификации.

### Обозначения

$c_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $H$  — микротвердость;  $T_c$  — температура стеклования.

### Nomenclature

$c_p$ , specific heat at constant pressure;  $\lambda$ , thermal conductivity;  $a$ , thermal diffusivity;  $H$ , micro-solidity;  $T_c$ , glassing temperature.

### Figure Captions

Fig. 1. Electron-microscopic photographs of sample cuts: 1, pure ED-5; 2, ED-5+3; 3, ED-5+5; 4, ED-5+7; 5, ED-5+10; 6, ED-5+15; 7, ED-5+20; 8, ED-5+25; 9, ED-5+30 weight fractions of Thiocol, three thousand times magnification; 10, pure ED-5, 23 thousand times magnification; 11, pure ED-5; 12, ED-5+10; 13, ED-5+15; 14, ED-5+20 weight fractions of DBF, 23 thousand times magn.

Fig. 2. Relationships:  $a$ , for specific heat capacity,  $\text{J/kg} \cdot \text{deg}$ ;  $b$ , thermal conductivity,  $\text{W/m} \cdot \text{deg}$ ;  $c$ , thermal diffusivity,  $\text{m}^2/\text{sec}$ ;  $d$ , microsolidity,  $\text{kg/mm}^2$ , of resin versus thiocol (1) and DBF (2) concentration.  $k_{\text{пл}}$ , concentration of plasticizer, weight fraction.

Fig. 3. Glassing temperature,  $^{\circ}\text{K}$  of resin ED-5 versus concentration of Thiocol (1) and DBF (2).



### Summary

From comparison of the results of structural investigations of plasticized epoxy resin ED-5 with the results of measuring heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity and glassing temperatures, the possibility is shown of application of thermophysical investigation methods to determination of the type of polymer plasticization.

### Литература

1. Бахарева В. Е., Конторовская И. А., Петрова Л. В. Эпоксидные стеклопластики в судовом машиностроении. Л., Судостроение, 1968.
2. Пшеницын П. А. Применение полимерных материалов для защиты и ремонта бетона. М., «Энергия», 1969.
3. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., «Судостроение», 1967.
4. Справочник по пластическим массам, т. 2, под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина. М., «Химия», 1969.
5. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967.
6. Лохк Э. Ю., Пийройя Э. А. Пласт. массы, № 2, 69, 1967.
7. Гурман И. М., Фрейдин А. С., Акутин М. С. Пласт. массы, № 6, 34, 1967.
8. Гурман И. М., Храмова Т. С., Акутин М. С., Слоним И. Я. Пласт. массы, № 5, 24, 1968.
9. Усков И. А., Тарасенко Ю. Г., Нижник В. В. Мех. полим., № 6, 1060, 1967.
10. Дущенко В. П., Краснобокий Ю. Н. ИФЖ, № 5, 853, 1971.
11. Дущенко В. П., Краснобокий Ю. Н., Дугинов В. Е., Луцьк П. П. В сб.: «Термофизические свойства полимерных материалов...». Киев, 61, 1971.
12. Барановский В. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Краснобокий Ю. Н. Пласт. массы, № 9, 66, 1967.
13. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пласт. массы, № 7, 57, 1965.
14. Платунов Е. С. Изв. вузов, Приборостроение, № 4, 90, 1961.
15. Платунов Е. С. Изв. вузов, Приборостроение, № 1, 84, 1961.
16. Schik J. P. Kunststoff-Rundschau, № 12, 581, 1967.
17. Kline D. E. Polym. Sci., V. L., 441, 1961.
18. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. «Химия», 1968.

[7.IV 1972 г.]

*Уманский государственный педагогический институт им. П. Г. Тычины,  
Киевский государственный педагогический институт им. А. М. Горького*