

УДК 541.64:539.2

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НАПОЛНЕННЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-СПИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*B. M. Старцев, A. E. Чалых, C. A. Ненахов,  
A. T. Санжаровский*

Методами электронной микроскопии, измерения плотности и определения фазового состояния изучено влияние наполнителя на надмолекулярную структуру пространственно-спицтой и пластифицированной эпоксидной смолы. Показано, что изменение структурно-морфологических характеристик пластифицированных композиций обусловлено термодинамическими параметрами систем. Введение наполнителя в пластифицированную матрицу приводит к структурным изменениям ассоциативного характера как на микро-, так и на макроуровне при неизменной морфологии и к изменению плотности пространственно-спицтой смолы. Отмечено, что наполнитель не только изменяет плотность матрицы, но и локализует в пространстве процесс распада системы отверженный полимер — пластификатор.

Изучению взаимосвязи структуры и свойств аморфных сетчатых наполненных полимеров (реактопластов) в последнее время уделяется все возрастающее внимание. Авторы многочисленных работ [1—11], посвященных этой проблеме, отмечают, что изменение свойств полимерных композиций при наполнении связано с изменениями их надмолекулярной структуры около частиц твердой дисперсной фазы, причем эти изменения тем значительнее, чем сильнее взаимодействие на границе полимер — наполнитель.

Однако в большинстве случаев эти выводы делаются на основании результатов косвенных исследований: измерений плотности, модуля упругости, коэффициента термического расширения, прочности и т. д. В то же время структурно-морфологические подтверждения изменения надмолекулярной структуры немногочисленны [11—13, 16]. Отсутствуют систематические исследования по влиянию дисперсности, концентрации и формы частиц наполнителя на структуру наполненных пространственно-спицтых полимеров.

В настоящей работе исследовано влияние дисперсности и концентрации частиц наполнителя на структуру отверженной эпоксидной матрицы. При этом основное внимание было обращено на изменение надмолекулярной и фазовой структуры композиции полимер — пластификатор как вблизи частиц наполнителя, так и в объеме полимерного тела.

Объектами исследования служили непластифицированные и пластифицированные 10 вес. ч. дибутилфталата (ДБФ) образцы эпоксидной смолы ЭД-20, отверженные 10 вес. ч. полистиленполиамина (ПЭПА). В качестве наполнителя использовали фракции молотого кварца со средними размерами частиц 1,5 мкм ( $2,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 12,5 мкм ( $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и 50 мкм. Технология получения и обработки монодисперсных наполнителей описана в [14]. Концентрацию кварца меняли от 5 до 100 вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-20.

Пленки полимера толщиной 100—120 мкм формировали на алюминиевой фольге. Отверждение проводили по ступенчатому температурно-временному режиму: 20° — 6 час., 90° — 2 часа, 130° — 2 часа.

Для выявления надмолекулярной структуры образцов использовали метод травления в плазме высокочастотного (ВЧ) кислородного разряда [15]. Время травления составляли 5  $\text{мс}$  и 0,06  $\text{тор}$  соответственно. Энергия электронов и давление кислорода в зоне травления составляли 5  $\text{эв}$  и 0,06  $\text{тор}$  соответственно. Скорость травления определяли на установке, описанной в работе [15]. Температура поверхности образца в процессе травления повышалась не более чем на  $20^\circ$ . Морфологию протравленной поверхности изучали с помощью одноступенчатых угольно-платиновых реплик в электронном микроскопе УЭМВ-100в. Расчетная толщина реплик составляла 50  $\text{\AA}$ .

Плотность пленок определяли гидростатическим взвешиванием с точностью  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ . Совместимость ДБФ с исходной и отверженной эпоксидной смолой и диаграммы фазового состояния для этой системы определяли микроинтерференционным методом [12] и по помутнению раствора.

**Ненаполненные полимеры.** Структура ненаполненной эпоксидной матрицы (рис. 1) характеризуется обычной для аморфных высокомолекулярных тел морфологией: наличием на протравленной поверхности выпуклых сферических или анизодиаметрических образований, слабо меняющихся с увеличением времени травления. Размеры этих образований колеблются

#### Характеристики надмолекулярной организации полимеров

Система	$d, \text{ г/см}^3$	$\Phi_1$	$\Delta d, \text{ г/см}^3$	Размер образований, $\text{\AA}$
ЭД-20 — ПЭПА	1,22	0,25	0,0015	100—200
ЭД-20 — ПЭПА — ДБФ		0,29—32	0,0022	100—300 $(1—4) \cdot 10^3$
ЭД-20 — ПЭПА — ДБФ — кварц (вблизи частиц)	1,43 (60 вес. ч.)	0,20	0,001	до 100
ЭД-20 — ПЭПА — ДБФ — кварц (вдали от частиц)	1,43 (60 вес. ч.)	0,30	0,0028	100—300 $(0,05—0,5) \cdot 10^3$

от 100 до 200  $\text{\AA}$ , а их количество на единицу поверхности составляет  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Введение пластификатора в такую систему приводит к двум изменениям: образованию более развитого рельефа с размерами глобул от 100 до 300  $\text{\AA}$  и появлению крупных четко очерченных образований размером 1—4  $\mu\text{м}$  (таблица).

Поскольку формирование микрорельефа поверхности при травлении связано с различной плотностью упаковки молекулярных цепей [12] в ассоциатах ( $d_1$ ) и межассоциатных \* областях ( $d_2$ ), можно полагать, что наблюдаемые морфологические образования принадлежат участкам с более плотной упаковкой. В таком случае величину  $\Delta d = d_1 - d_2$  можно считать мерой структурной неоднородности образца. Параметр  $\Delta d$  может быть рассчитан [12], исходя из особенностей травления сред с включениями, отличными по плотности от матричной. Вследствие одинаковых средневесовых скоростей травления  $\bar{v}$  включений (ассоциатов) и матрицы разность глубин травления  $h$  пропорциональна разнице плотностей между ними и времени травления  $t$

$$\Delta d = h(\bar{v}t)^{-1} \quad (1)$$

Разность глубин травления, равная в нашем случае высоте сферических и анизодиаметрических образований, была определена по длинам теней на микрофотографиях. Плотность упаковки цепей в межассоциатных областях рассчитывали по уравнению

$$d_2 = d - \Delta d \Phi_1 \quad (2)$$

При этом полагали, что плотность образца  $d$  в зависимости от объемной доли ассоциатов  $\Phi_1$  меняется аддитивно.

\* Применительно к сплошным полимерам, вероятно, следует говорить не об ассоциатах цепей, а о неравномерности, дефектности сетки.

Количественная обработка микрофотографий с помощью уравнений (1) и (2) показала, что плотность упаковки молекул в ассоциатах несколько выше в пластифицированной матрице. Как следует из таблицы, плотность упаковки цепей в межассоциатном пространстве незначительно отличается от средней для данной системы.

Отмеченные различия в структуре пластифицированных и непластифицированных образцов объясняются термодинамическими характеристиками исследованных систем. Как следует из диаграммы состояния системы ДБФ – эпоксидная смола, отверженной различным количеством ПЭПА (рис. 2), верхняя критическая температура смешения раствора ЭД-20, отверженной 2 вес. ч. ПЭПА, в ДБФ составляет  $35^{\circ}\text{C}$ .

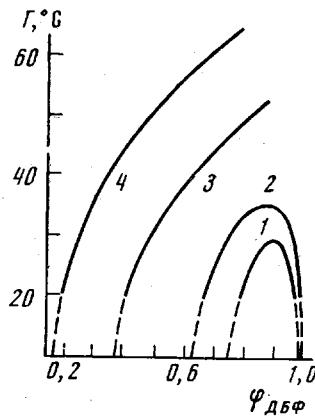


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния системы ДБФ – отверженная смола с содержанием ПЭПА, равным 1,5 (1); 2,0 (2); 3,0 (3) и 5,0 вес. ч. (4)

ми выделения новой полимерной фазы на ранних этапах отверждения, а появление крупных сферических образований – с распадом системы пространственно-спиральной полимер – ДБФ на стадии образования сетки. Это тем более вероятно, если учесть, что ДБФ химически не связывается со смолой [19].

**Наполненные полимеры.** Введение наполнителя в пластифицированную эпоксидную матрицу приводит к дополнительным изменениям морфологии, характер которых зависит от природы наполнителя, его дисперсности и концентрации. Анализ микрофотографий (рис. 3) позволяет выделить два уровня структурно-морфологических изменений в наполненных композициях по сравнению с исходной матрицей: первый – изменение микроструктуры образца, охватывающий структурные элементы размерами до  $300\text{ \AA}$ , второй – макроструктурные изменения.

Прежде чем приступить к описанию этих структурных особенностей, следует остановиться на общем подходе к морфологическим проявлениям структурных изменений в наполненных системах. Считается, что в зависимости от силы взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимером может происходить либо уплотнение, либо разрыхление структуры последнего, которое может сопровождаться ориентацией макромолекулярных цепей на поверхности частиц. Однако литературные данные по этому вопросу противоречивы [1–11, 17, 18]. По-видимому, изменения плотности упаковки макромолекул, локализованные вблизи частиц наполнителя, могут иметь различные морфологические проявления, которые не всегда будут сопровождаться переходом типа «глобула – фибрилла».

Анализ полученных результатов показывает, что для аморфных сетчатых полимеров введение наполнителя в большинстве случаев приводит лишь к изменению ассоциативного характера упаковки макромолекул, не сопровождаемому качественными структурно-морфологическими измене-

К статье В. М. Старцева и др.

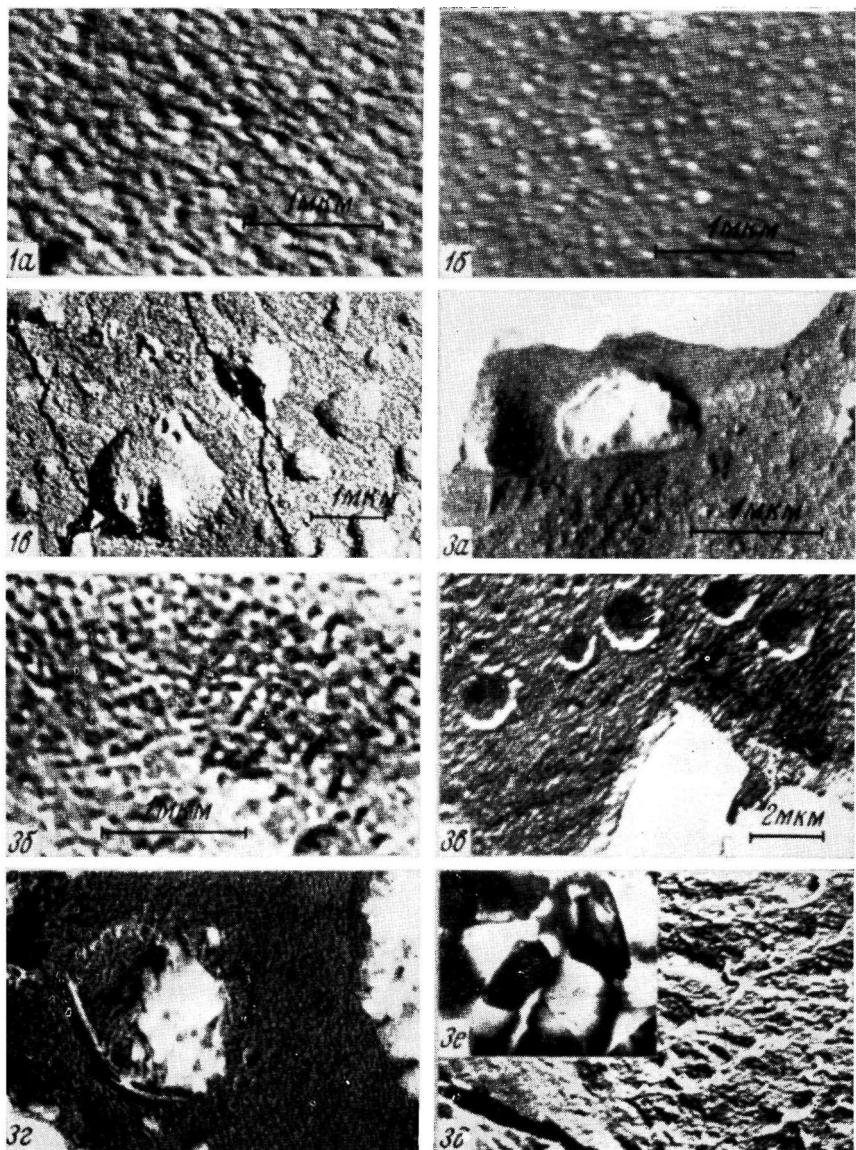


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик с протравленной (а, б) и непротравленной (в) поверхностей непластифицированной (а) и пластифицированной (б, в) эпоксидных матриц

Рис. 3. Структура (а-д) и картина зон локальных термических напряжений (е) наполненной эпоксидной матрицы:

а — вблизи, б — вдали от частиц наполнителя (5 вес. ч., 10 мкм); в — фазовые выделения в системе (5 вес. ч., 1 мкм); г — уплотнение матрицы (100 вес. ч., 1,5 мкм); д — удлиненные образования (5 вес. ч., 50 мкм)

ниями, т. е. влияет на разность плотностей упаковок молекулярных цепей и объемную долю ассоциатов.

При содержании наполнителя 5 вес. ч., независимо от его дисперсности, вблизи частиц появляются области со слабо выраженным микрорельефом. Эти области простираются на значительные расстояния от частицы (до 1000 Å). По мере удаления от частиц они постепенно переходят в зоны, морфологическая картина которых полностью совпадает с картиной нена-

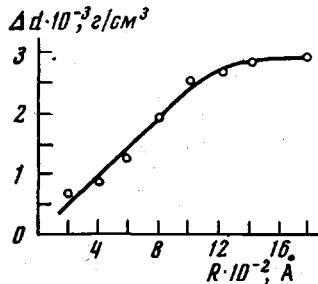


Рис. 4

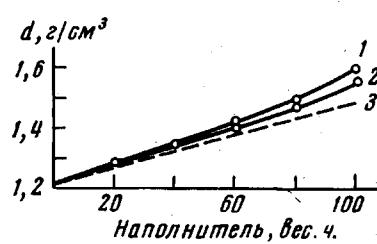


Рис. 5

Рис. 4. Изменение плотности с увеличением расстояния  $R$  от поверхности частицы наполнителя

Рис. 5. Зависимость плотности композиционного материала от концентрации наполнителя:

1 — средний размер частицы 1,5 мкм, 2 — 12,5 мкм, 3 — аддитивная зависимость

полненной матрицы (рис. 1). С увеличением содержания наполнителя доля поверхности образца, соответствующая исходной структуре матрицы, уменьшается, а, начиная с некоторой критической концентрации, надмолекулярная организация наполненной системы во всех точках совпадает со структурой вблизи частиц, т. е. зоны, на которые распространяется влияние наполнителя, перекрываются.

Нами была предпринята попытка определить размеры областей измененного ассоциативного порядка в наполненной матрице, используя в качестве основного параметра  $\Delta d$ . Из рис. 4 видно, что на протяжении 0,1—0,2 мкм наблюдается постепенное увеличение разности плотностей упаковки между ассоциатами и окружающими их областями. Повышение средней плотности образца при введении наполнителя (рис. 5) и своеобразие рельефа вблизи частиц наполнителя можно объяснить, по-видимому, уплотнением матрицы около частиц и понижением структурной неоднородности объема.

Наряду с отмеченными изменениями морфологии образца необходимо обратить внимание на появление крупных и мелких (размеры в диапазоне 0,05—0,5 мкм) каплеподобных образований, лежащих, как правило, за пределами областей со слабо выраженным микрорельефом (рис. 3). В непластифицированной матрице такие образования отсутствуют. Сопоставление этих морфологических образований с картиной ненаполненной пластифицированной матрицы (рис. 1) дает основания предполагать, что введение наполнителя не только изменяет плотность матрицы, но и локализует в пространстве процесс распада системы отверженный полимер — ДБФ. Последнее, на наш взгляд, возможно лишь в том случае, если адгезионное взаимодействие полимера с наполнителем существенно изменяет плотность упаковки макромолекул вблизи частицы, что и наблюдается в рассматриваемой системе.

На ряде образцов наблюдалась удлиненные образования, пересекающие области со слабо выраженным рельефом (рис. 3). Появляются они, как правило, лишь при размерах частиц наполнителя более 10 мкм и при малом их содержании — 5—10 вес. ч.

Исследование наполненных пленок (отожженных и неотожженных) в поляризованном свете показало (рис. 3), что вблизи частиц наполнителя существуют зоны локальных напряжений термического происхождения. Вероятно, эти зоны подвергаются специальному разрушению при взаимодействии с продуктами ВЧ-кислородного разряда, что и обуславливает наблюдаемый рельеф.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Коллоидн. ж., 28, 645, 1966.
3. А. Я. Гольдман, О. Е. Ольховик, Механика полимеров, 1972, 236.
4. А. Г. Дементьев, Е. М. Филинов, О. Г. Тара��анов, Пласт. массы, 1972, № 11, 59.
5. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. В. Нижник, Механика полимеров, 1967, 1060.
6. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Механика полимеров, 1968, 1033.
7. В. П. Соломко, Механика полимеров, 1970, 1031.
8. И. А. Усков, В. И. Суровцев, Механика полимеров, 1967, 854.
9. М. М. Ревяко, В. Я. Полуянович, Пласт. массы, 1971, № 9, 60.
10. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, Высокомолек. соед., А15, 1080, 1973.
11. Б. Г. Тарасенко, И. А. Усков, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», 1971, стр. 61.
12. А. Е. Чалых, Р. М. Васенич, Сб. Научные труды МТИЛП, т. 30, 1965, стр. 202.
13. В. Т. Тищенко, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б14, 911, 1972.
14. И. Г. Крус, Е. Д. Яхнин, А. Т. Санжаровский, Механика полимеров, 1969, 1023.
15. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
16. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Механика полимеров, 1967, 507.
17. Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А15, 1337, 1973.
18. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Е. К. Богачева, Коллоидн. ж., 26, 458, 1964.
19. С. И. Садых-задэ, Б. Ф. Пишнамаз-задэ, Х. Д. Халилов, Г. А. Умудов, Пласт. массы, 1969, № 9, 25.