

УДК 541.64 : 532.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДИФФУЗИИ КОМПОНЕНТОВ
ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

***Шубин Н. Е., Чалых А. Е., Пойманов А. М.,
Тростянская Е. В.***

Исследовали диффузию ангидридного отвердителя в олигооксиэфир на основе триглицидилизоцианурата и в продукты его отверждения. Исследования выполнены в интервале температур и времен, соответствующих химической реакции взаимодействия диффузанта с олигооксиэфиром. В пределах диффузионной области смешения компонентов рассчитаны коэффициенты диффузии. Показано, что увеличение степени отверждения олигооксиэфира приводит к снижению коэффициентов диффузии компонентов эпоксидного связующего. Определена диффузионная подвижность компонентов связующего в отверженный олигооксиэфир и высказано предположение о появлении оптических и концентрационных неоднородностей в композициях.

Настоящее исследование предпринято с целью установления причин возникновения концентрационных и оптических неоднородностей в системе отвердитель — олигомер — наполнитель. Наполнитель представляет собой отверженный полимер того же состава, что и связующее.

В качестве объектов исследования использовали: метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА) (т. пл. 66°), олигооксиэфир с $M=800$ и температурой размягчения $-70\text{--}75^\circ$, связующее — сплав олигооксиэфира с МТГФА и отверженное связующее.

Олигооксиэфир получали форполимеризацией триглицидилизоцианурата (т. пл. 154°) с дифенилолпропаном (т. пл. 157°) при 160° в течение 20 мин. при мольном соотношении компонентов 2 : 1; связующее — сплавлением 100 вес. ч. олигооксиэфира с 80 вес. ч. МТГФА при $120\text{--}130^\circ$ в течение 20–25 мин. до кислотного числа 180–200 mg KOH/g . Наполнитель получали переводом связующего в трехмерное состояние при 160° .

Диффузию в бинарных системах (МТГФА — олигооксиэфир, МТГФА — связующее, МТГФА — отверженное связующее и олигооксиэфир — отверженное связующее) исследовали методом микрона интерферометрии [1, 2], который позволяет фиксировать изменение показателя преломления в зоне взаимодействия компонентов с точностью не менее 10^{-4} . Методика проведения экспериментов, обработки интерферограмм и расчетов коэффициентов диффузии соответствовала описанным в работе [1]. Диффузию исследовали в интервале температур $120\text{--}160^\circ$, при которых обычно проводят отвержение эпоксидных смол ангидридными отвердителями.

Диффузия в системе олигооксиэфир — отвердитель. На рис. 1 и 2 приведены типичные для этой системы интерференционные картины и соответствующие им кривые распределения концентрации отвердителя ϕ_1 по расстоянию x в области взаимодиффузии компонентов. Можно выделить два временных отрезка, в которых кинетика процесса различна. При малых временах ($t <$ точки гелеобразования, рис. 2) в системе олигооксиэфир — МТГФА происходит обычное диффузионное смешение компонентов; интерференционные полосы и кривые распределения концентрации, главно изменяясь, переходят от одного компонента к другому, что свидетельствует о их полной совместимости; область взаиморастворения компонентов постепенно расширяется, движение изоконцентрационных пло-

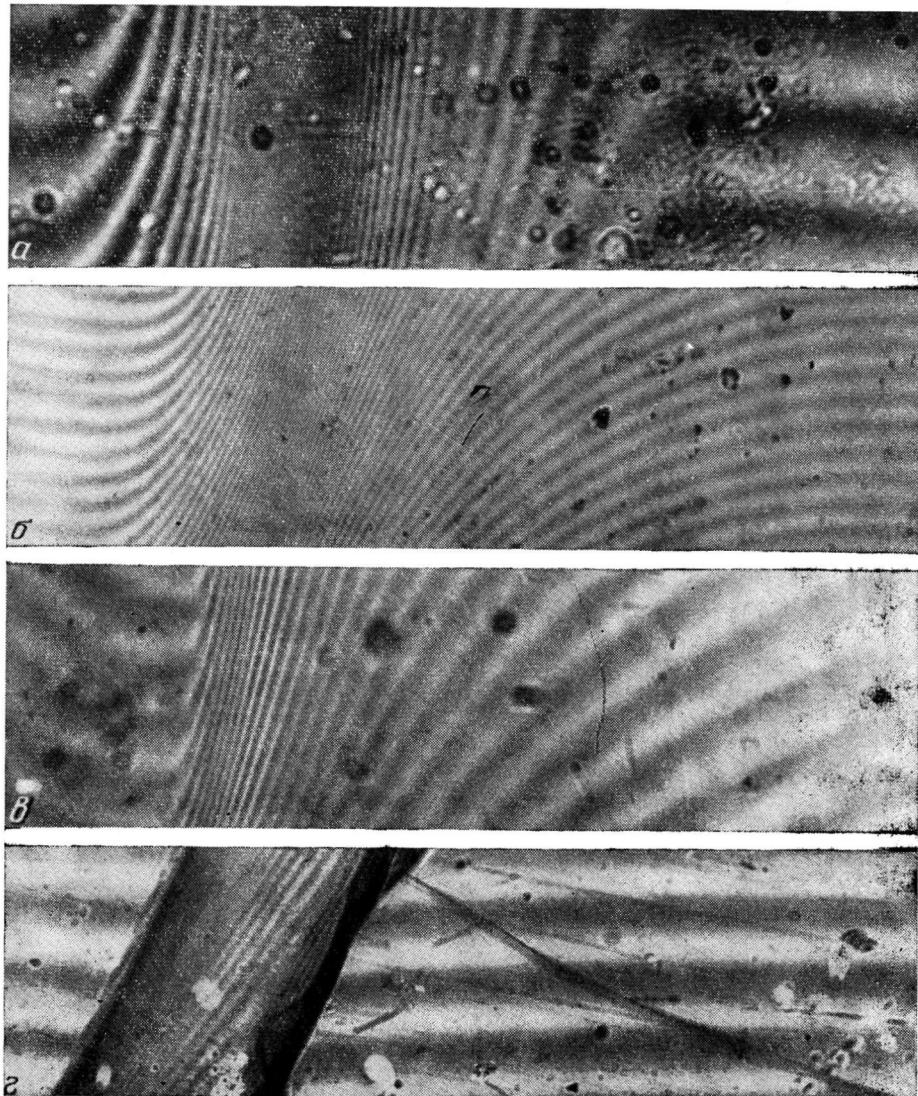


Рис. 1. Интерферограммы области взаимодиффузии:

а — олигооксиэфир — отвердитель, 10 мин., 160°; *б* — связующее — отвердитель, 15 мин., 140°; *в* — редкосетчатый наполнитель — отвердитель, 10 мин., 160°; *г* — густосетчатый наполнитель — отвердитель, 60 мин., 160°

скостей во времени подчиняется классическому соотношению $x - t^{1/2}$ (рис. 3). В пределах этого временного интервала были определены коэффициенты диффузии D_v методом Матано — Больцмана. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии приведены на рис. 4, *a*. Можно видеть, что D_v увеличивается по мере увеличения содержания МТГФА в зоне взаимодиффузии по монотонной плавной кривой. Общее изменение D_v при переходе от олигооксиэфира к отвердителю достигает 1,5 десятичных порядков. Меньшее изменение D_v зафиксировано при 160°, что обусловлено меньшей разницей в вязкости олигооксиэфира и МТГФА при 160° по сравнению с другими температурами.

Начиная с определенного момента, совпадающего с гелеобразованием олигооксиэфира, наблюдается изменение характера диффузионной зоны. В области контакта компонентов появляется максимум, а прямые $x - t^{1/2}$ (рис. 3) меняют свой наклон, процесс приостанавливается.

Используя формально метод Матано – Больцмана для больших времен взаимодействия, нами был рассчитан эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}}$. Рассмотрение его концентрационной зависимости (рис. 4, б) показало, что замедление диффузии приходится в области составов МТГФА с максимальной величиной произведения концентраций реагирующих веществ и, видимо, связано с высокой скоростью образования полимера, препятствующего диффузии отвердителя в олигооксиэфир.

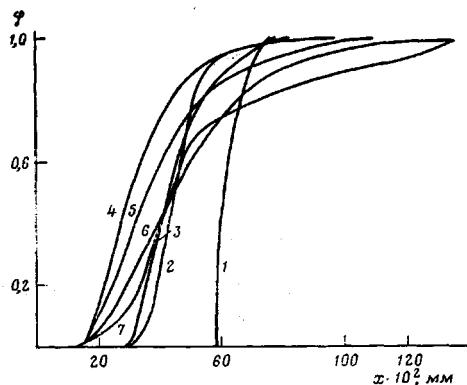


Рис. 2

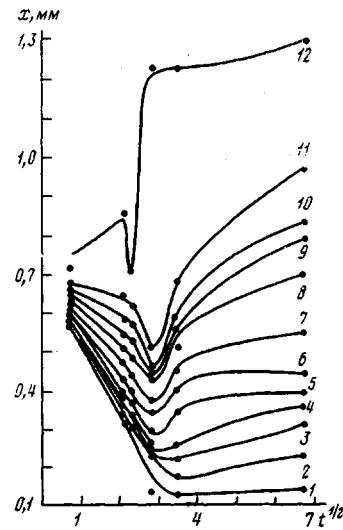


Рис. 3

Рис. 2. Кривые распределения концентрации для системы олигооксиэфир – отвердитель, 160°. Время диффузии, мин.: 1 – 0,5, 2 – 4,5, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 12, 6 – 20, 7 – 45

Рис. 3. Зависимость $x - t^{1/2}$ для системы олигооксиэфир – отвердитель, 160°

Значения φ : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5; 7 – 0,6; 8 – 0,7; 9 – 0,75; 10 – 0,8; 11 – 0,9; 12 – 1,0

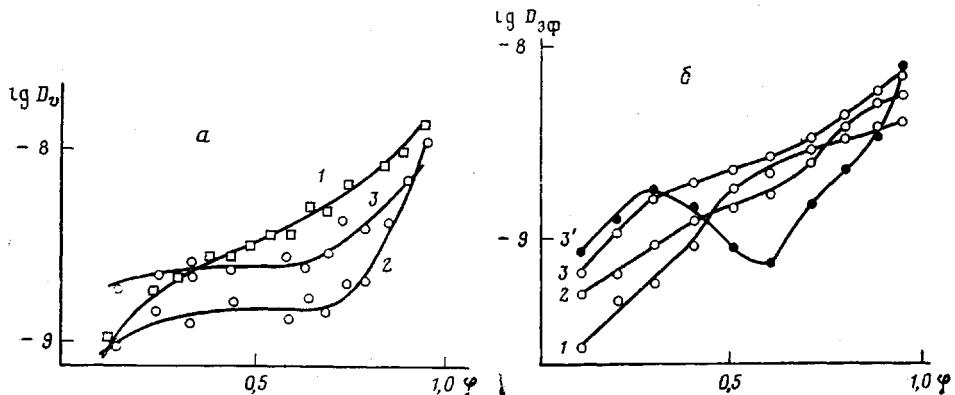


Рис. 4. Зависимость $\lg D_v$ (а) и $\lg D_{3\Phi}$ (б) от состава системы олигооксиэфир – отвердитель при 120 (1), 140 (2) и 160° (3, 3'). Время диффузии, мин.: а: 1 – 4, 2 – 5, 3 – 1; б: 1 – 25, 2 – 15 и 3' – 45

Кроме того, наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии обусловлено уменьшением концентрации МТГФА вследствие его реакции с олигооксиэфиром. На кривой распределения концентрации по координате (рис. 4, б) это проявляется в образовании участка, наклон которого к оси абсцисс меньше, чем у конечных участков ветвей концентрационного профиля.

Для образовавшейся структуры характерно наличие области с высокими внутренними напряжениями, что в отдельных случаях приводит к разрывам в массе отверженного полимера у границы контакта с неотверженным олигооксиэфиром. С возрастанием температуры вероятность такого отрыва возрастает.

В дальнейшем диффузия отвердителя через образовавшуюся зону с повышенной плотностью практически не протекает. Этот факт можно объяснить тем, что при температурах 120–160° отверженный полимер находится в стеклообразном состоянии (при стехиометрическом соотношении олигооксиэфира и МТГФА $T_c \approx 150–155^\circ$).

Диффузия в системе связующее — отвердитель. При взаимодиффузии отвердителя и полимера на стадии, предшествующей отверждению (т. е.

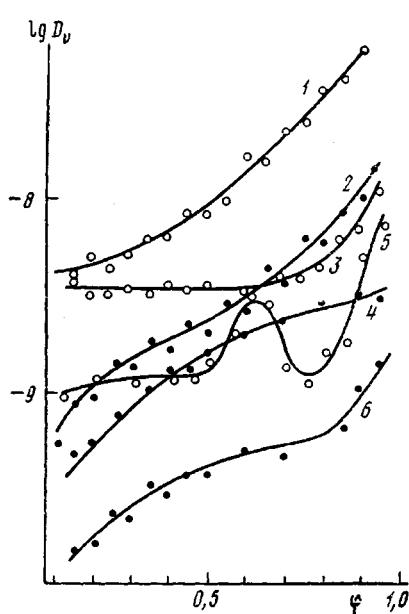


Рис. 5. Зависимость $\lg D_0$ от состава системы связующее — отвердитель:

1, 2 — 120°, 2 и 12 мин.; 3, 4 — 140°, 2 и 24 мин.; 5, 6 — 160°, 1 и 10 мин.;
2, 4 и 6 соответствуют D_{eff}

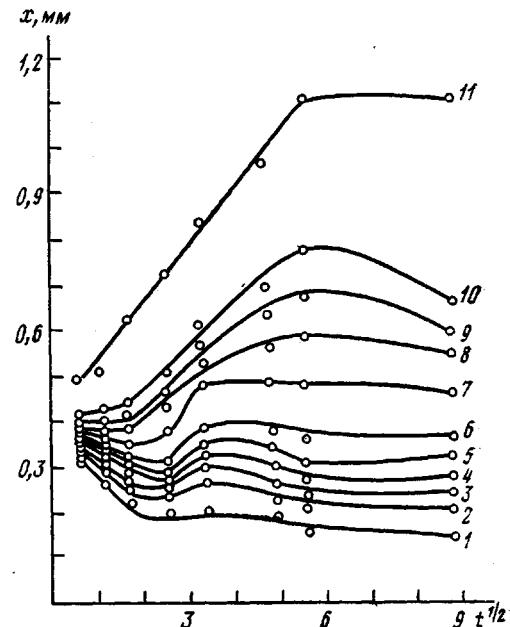


Рис. 6. Зависимость $x-t^{1/2}$ для системы связующее — отвердитель при 140°

Значения ϕ : 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4; 6 — 0,5; 7 — 0,6; 8 — 0,7; 9 — 0,8; 10 — 0,9; 11 — 1,0

модели связующего), интерференционные картины аналогичны интерференционным картинам для системы олигооксиэфир — МТГФА (рис. 1, б). На начальных стадиях наблюдается возрастание коэффициентов диффузии по сравнению с предыдущим случаем: при $\phi_1 \rightarrow 0$ значение D_0 экстраполируется до $5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 140 и 160° и $10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 120° с последующим уменьшением до $5 \cdot 10^{-10}$ и $8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно (рис. 5). Начальное возрастание коэффициентов диффузии связано с достаточно высокой подвижностью молекул связующего к моменту контакта с отвердителем вследствие пластифицирующего действия еще непреагировавшего отвердителя. Так же, как и в первой системе, на определенных стадиях отверждения связующего наблюдается отклонение зависимости $x-t^{1/2}$ от линейной, связанное с переходом связующего в гель (рис. 6).

Наполнитель — отвердитель. Можно предположить, что для редкосетчатого полимера величина коэффициента диффузии будет незначительно отличаться от коэффициентов диффузии в системе отвердитель — связующее на промежуточной стадии отверждения. Это подтвердилось при изучении диффузии молекул отвердителя в полимерную сетку, полученную

при значительном недостатке отвердителя по сравнению с расчетным количеством — 0,25 моля отвердителя на 1 эпоксидную группу. Диффузию отвердителя проводили с момента гелеобразования модельного наполнителя.

Как видно на рис. 1, б, на интерферограммах наблюдается плавный переход от наполнителя к отвердителю, а коэффициенты диффузии при $\Phi \rightarrow 0$ имеют примерно те же значения, что и для связующего (рис. 7).

Более низкие коэффициенты диффузии найдены для густосетчатого полимера, полученного при стехиометрическом количестве отвердителя (рис. 7), а на интерферограммах хорошо заметна фазовая граница раздела между отвердителем и наполнителем (рис. 1, г).

Величина коэффициента диффузии изменяется во время процесса диффузии: через некоторое время с начала контакта коэффициент

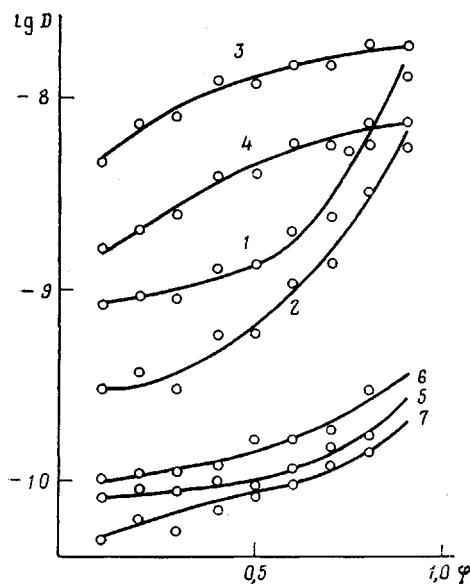


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\lg D$ от концентрации отвердителя для системы наполнитель — отвердитель:

1, 2 — 2 и 12 мин., 140°; 3, 4 — 1 и 7 мин., 160°; 5, 6, 7 — 1, 7 и 21 мин., 140°. Наполнитель получен отверждением олигооксиэфира при использовании отвердителя в количестве 0,25 (1—4) и 1,00 моля на 1 эпоксиэквивалент

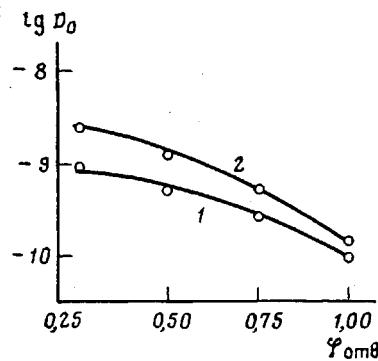


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость $\lg D_0$ от количества отвердителя, входящего в трехмерную сетку наполнителя при 140° (1) и 160° (2)

диффузии возрастает, что, очевидно, связано с повышением подвижности сегментов трехмерной сетки полимера вследствие пластифицирующего действия молекул отвердителя. В дальнейшем происходит набухание сетки, подвижность цепей понижается и соответственно уменьшается величина коэффициента диффузии. Необходимо также учитывать возможность уплотнения трехмерной сетки вследствие взаимодействия не-прореагировавших эпоксидных или вторичных спиртовых групп, имеющихся в отверженном полимере, с избытком отвердителя, что также приводит к понижению коэффициента диффузии. В отличие от двух предыдущих случаев при взаимодействии отвердителя с густосетчатым полимером между ними сохраняется оптическая граница, соответствующая поверхности раздела двух фаз: отвердителя и полимера.

Представляют интерес результаты, полученные для D_0 при различной плотности полимерной сетки (рис. 8): с нарастанием $\Phi_{\text{отв}}$ до эквимолекулярного значения происходит понижение D_0 , что отражает увеличение стерических препятствий с возрастанием густоты химических узлов.

Можно также отметить, что представленные результаты по диффузии МТГФА в связующем и наполнителе являются лишь частным случаем

процесса взаимодействия в системе олигооксиэфир — МТГФ и поэтому дополняют данные, характеризующие временные изменения исследуемых составов.

В противоположность отвердителю олигооксиэфир, получаемый сплавлением триглицидилизоцианурата и дифенилолпропана, обладает меньшей подвижностью: при взаимодействии с модельным наполнителем в течение 1 часа ширина области взаимодиффузии имеет минимальное из рассмотренных систем значение и охватывает менее 60 мкм. Это значит, что основную роль в процессе взаимодействия компонентов связующего с отверженным полимером выполняют молекулы отвердителя, обладающие высокой скоростью диффузии не только в мономер-олигомерной системе, но также при взаимодействии с неотверженным связующим и трехмерной сеткой наполнителя.

Таким образом, анализируя процессы, протекающие в изучаемых системах, можно отметить их более сложный характер, чем для взаимопротекающих полимерных сеток, получаемых по радикальному механизму полимеризации [3].

Отмеченная ранее неоднородная структура связующих вблизи поверхности раздела с минеральным наполнителем [4] вследствие селективной адсорбции компонентов в случае систем с полимерным наполнителем будет возникать из-за диффузии низкомолекулярных компонентов связующего (отвердителя) в пространственно-структурную сетку наполнителя и возрастает с повышением концентрации отвердителя, увеличением длительности контакта и при возрастании подвижности трехмерной сетки полимера.

Институт физической химии АН СССР
Научно-производственное объединение «Полимер»

Поступила в редакцию
24 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 1964, вып. 30, стр. 200.
2. Ю. В. Коломийцев, Интерферометры, «Машиностроение», 1976.
3. Ю. С. Липатов, А. М. Сергеева, Успехи химии, 45, 138, 1976.
4. Е. Б. Тростянская, В сб. Наполнители полимерных материалов, Изд-во МДНТП, 1969, стр. 5.

STUDY OF THE INTERDIFFUSION OF THE COMPONENTS OF EPOXY RESINS

Shubin N. E., Chalykh A. E., Potmanov A. M., Trostyanskaya E. B.

Summary

The diffusion of an anhydride solidifier into oligooxyester based on triglycidoliso-cyanourate and into the products of its solidification has been studied. The investigations have been performed in the range of temperatures and times that correspond to a chemical reaction of the interaction of diffusant with oligooxyester. Within the diffusive region of mixing the components the diffusion coefficients have been calculated. It is shown that increasing in the degree of solidification of oligooxyester leads to decreasing in the diffusion coefficients of the components of epoxy resin. The diffusive mobility of the resin components into a solidified oligooxyester has been determined and the optical and concentrational inhomogeneities happen to appear in compositions.