

УДК 541.64:535.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ

Коршунова Т. М., Бресткин Ю. В., Хозин В. Г.,
Френкель С. Я.

Методом спектра мутности изучена дисперсность гетерофазных эпоксидных композиций, полученных на основе диановых эпоксидных олигомеров с диоктилфталатом и насыщенным полизэфиром. Показано, что при 15–16 вес.% диоктилфталата и 10–16 вес.% полизэфира имеет место фазовое разделение системы эпоксидный полимер – модификатор, в результате которого модификатор выделяется в виде частиц с радиусом 0,1 мкм. Изучена концентрационная зависимость размера и числа частиц дисперской фазы в композициях. Найдено хорошее согласие результатов определений размеров частиц выделившегося модификатора по методу спектра мутности и фазово-контрастной микроскопии.

В последние годы возник большой интерес к гетерофазным эпоксидным композициям, получаемым путем модификации эпоксидных олигомеров жидкими каучуками или линейными полимерами [1–3]. Эти композиции характеризуются повышенной прочностью на удар, стойкостью к вибрации и т. д. Аналогичные гетерофазные системы образуются при отверждении олигомера с растворенным в нем пластификатором в результате выделения последнего в отдельную фазу, а также при модификации эпоксидного полимера олигомерной добавкой. Размер, концентрация и характер распределения дисперской фазы – это определяющие параметры морфологической структуры, и исследование их влияния на свойства композиции представляет определенный интерес.

Настоящая работа посвящена изучению структурообразования полимерных систем на основе диановых эпоксидных смол, происходящего в результате выделения модификатора в отдельную микрофазу при отверждении композиции. В качестве модификаторов использовали низкомолекулярный пластификатор диоктилфталат (ДОФ) и олигомер – насыщенный полизэфир.

Основной задачей работы являлось выяснение возможностей метода спектра мутности для количественной характеристики гетерофазных эпоксидных систем, а именно, установление концентрационного предела совместимости модификатора со спицтым полимером и оценка размера и концентрации частиц дисперской фазы.

Предварительные визуальные наблюдения показали помутнение в отверженных образцах, начиная с 15 вес. ч. ДОФ и 10 вес. ч. полизэфира на 100 вес. ч. эпоксиолигомера. Метод спектра мутности открывает широкие возможности для количественной характеристики подобных композиций, для которых весьма ограничены предварительные сведения о диапазоне размеров частиц дисперской фазы, об их концентрации, а также о показателях преломления дисперсионной среды и дисперской фазы. В силу этого такие системы называют плохо определенными (*ill defined*), как указывает Френкель в предисловии к монографии [4], и, как правило, традиционные методы светорассеяния к ним неприменимы. Метод спектра

мутности базируется на результатах точной теории Ми рассеяния света на шарообразных частицах произвольного размера и позволяет характеризовать системы с эквивалентным радиусом частиц от 0,03 до 2–3 мкм в широком диапазоне значений относительного показателя преломления частиц: $1,00 \leq m \leq 1,30$, где $m = \mu/\mu_0$, μ и μ_0 – показатели преломления частиц и дисперсионной среды. Метод разработан Хеллером [5, 6], Седлачеком [7] и Клениным [4]. Следует отметить сравнительно малую чувствительность его к показателю преломления, возможность измерений даже при наличии в системе многократного отражения и отсутствие жестких требований к очистке исследуемых систем от частиц пыли и других посторонних включений [4].

Измерения могут проводиться и для частиц, форма которых отличается от шарообразной. В этом случае метод определяет эффективный размер r , причем величина $4/3\pi r^3$ практически совпадает с объемом анизотропной частицы.

Для нахождения «окон мутности» (отсутствия поглощения) исследуемых образцов измеряется оптическая плотность D эпоксидных композиций в широком диапазоне длин волн λ . При построении спектра $D=D(\lambda)$ в двойном логарифмическом масштабе выбирается прямолинейный участок, определяющий зависимость вида

$$D=B\lambda^{-n} \quad (1)$$

Гладкий характер спектра $D=D(\lambda)$ (степенная функция) в сравнительно большом диапазоне $\Delta\lambda=0,2-0,3$ мкм свидетельствует об отсутствии в этом диапазоне λ полос поглощения, которые имеют гораздо более сложную зависимость от λ .

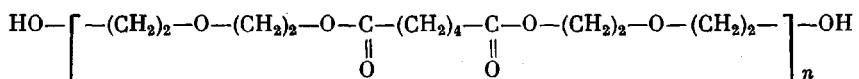
С другой стороны, мутность системы τ в общем случае выражается степенной функцией λ [5, 8], что с точностью до предэкспоненциального множителя совпадает с формулой (1), так как τ пропорциональна $D : \tau = 2,3D/l$ (l – толщина образца).

Показатель степени n в формуле (1), или волновой экспонент, является функцией приведенного размера $\alpha=2\pi r\mu_0/\lambda$ и относительного показателя преломления m областей неоднородности, хаотически распределенных в матрице. Характеристические функции светорассеяния n и $K(\rho)$ протабулированы в зависимости от α и m [4–6]. Эти табуляции дают возможность определения приведенного размера α , а отсюда и r по волновому экспоненту n . Оценка численной концентрации неоднородностей N проводится по формуле [9]

$$N = 50,4 \frac{\tau\mu_0(m-1)^2}{\lambda^2 K(\rho)\rho^2}, \quad (2)$$

где τ – мутность при длине волны λ (в вакууме, в см) и $\rho=2\alpha(m-1)$.

В качестве эпоксидного олигомера в работе использовали смесь первого и второго членов гомологического ряда диглицидиловых эфиров дифенилолпропана. Модификатором олигомерного типа служил полиэтиленадипиат П-9



с молекулярной массой ~2000. Смесь олигомера с модификатором отверждалась диэтилентриамином в количестве 8 вес. ч. отвердителя на 100 вес. ч. эпоксиолигомера; выбирали оптимальный режим отверждения [10]. Полноту отверждения контролировали по изменению диэлектрических свойств при повторном исследовании одного и того же образца [11] и по количеству экстрагируемых веществ. Спектр $D=D(\lambda)$ образцов в виде пленок толщиной 0,1–0,2 мм (для мутных) и 1–2 мм (для прозрачных образцов) снимали на спектрофотометре СФ-16 в диапазоне 400–1200 нм. С целью отработки методики спектра мутности и применимости его к полимерным дисперсиям были определены размеры и число частиц в единице объема в растворах полистирольных латексов по двум методикам: Хеллера – Кленина [5, 4] и Седлачека [7]. Полученные значения сравнивали с электронномикроскопи-

ческими измерениями; при этом было установлено соответствие данных спектра мутности (обоих методов) результатам электронной микроскопии. Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием. Содержание экстрагируемых продуктов в отверженных композициях определяли по стандартной методике экстракцией ацетоном в сосуде Сокслета в течение 6 час.

Согласно современным представлениям [12, 13], образование сетчатого полимера из олигомеров с самого начала происходит в микрогетерогенных условиях, что неизбежно приводит к микронеоднородности сетчатого полимера. Надмолекулярная структура последнего формируется одновременно с химической реакцией его образования; модификатор, растворенный в олигомере, участвует в образовании структуры полимера. В результате этого локальные скопления химической сетки перераспределяются и изменяются в зависимости от содержания модификатора в композиции, причем, по-видимому, модификатор распределяется в менее

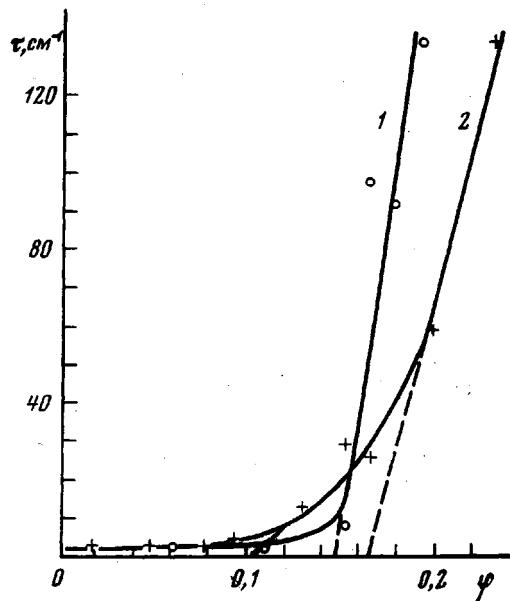


Рис. 1. Зависимость мутности, измеренной при $\lambda=800 \text{ нм}$, от объемного содержания модификатора ϕ для композиций эпоксидный полимер – ДОФ (1) и эпоксидный полимер – полизэфир (2)

плотно сшитых участках фазы полимера до некоторой критической концентрации, а затем при повышении этой концентрации выделяется в отдельную фазу. Таким образом, за дисперсную фазу в наших системах, очевидно, следует принимать более плотно сшитые агрегаты для композиций с содержанием модификатора меньше критического и выделившиеся частицы последнего для остальных композиций. Дисперсионной средой в обоих случаях является более рыхлая сетчатая матрица с растворенным в ней модификатором.

Исходя из этих соображений, для исследованных нами композиций были приняты следующие значения относительных показателей преломления: $m=1,567/1,589=0,981$ (для немодифицированного полимера), $m=1,485/1,589=0,934$ (для композиций с ДОФ), $m=1,491/1,589=0,938$ (для эпоксидного полимера, модифицированного полизэфиром). Здесь значения 1,589; 1,485; 1,491; 1,567 – измеренные на рефрактометре ИРФ-23 показатели преломления отверженного эпоксидного полимера, ДОФ, полизэфира и смеси эпоксидного олигомера с диэтилентриамином соответственно. Поскольку в методе спектра мутности знак отклонения

m от единицы не имеет существенного значения [8], а также в связи с отсутствием табуляций зависимостей n от α для $m < 1$ расчеты размера и концентрации неоднородностей в эпоксидных композициях были приведены с $m' = 1/m$. Численные значения обратных относительных показателей преломления для немодифицированного полимера и для композиций, модифицированных ДОФ и полизэфиром, следующие: 1,015; 1,06; 1,07. В двух последних случаях определение размеров неоднородностей проводили по методике Хеллера – Кленина с использованием табуляций [4], в первом эти определения проводили по отношению мутностей, измеренных при различных длинах волн (метод Седлачека). При этом для

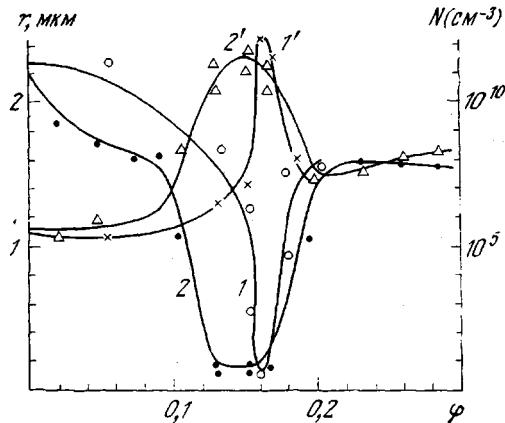


Рис. 2. Параметры микроструктуры композиций эпоксидный полимер – модификатор в зависимости от объемного содержания модификатора для эпоксидного полимера, модифицированного ДОФ (1, 1') и полизэфиром (2, 2'); 1, 2 – средний радиус неоднородностей; 1', 2' – численная концентрация неоднородностей в 1 см³ объема

расчета зависимости мутность – длина волны была использована формула Ван де Хюлста [8]

$$K(\rho) = 2 - \frac{4 \sin \rho}{\rho} + \frac{4(1+\cos \rho)}{\rho^2} \quad (3)$$

Формула выведена в предположении $m \sim 1,0$, однако определяемые по ней $K(\rho)$ хорошо согласуются с рассчитанными по точным формулам Ми даже для $m=1,05$.

На рис. 1 представлены результаты измерений мутности при $\lambda = 800$ нм систем эпоксидная композиция – модификатор при различных концентрациях модификатора. Видно, что особенностью исследуемых композиций является скачкообразное изменение мутности при концентрации ДОФ 15–16 вес.% и при концентрации полизэфира 10–16 вес.%. Результаты определений размера и концентрации частиц дисперсной фазы из данных спектра мутности приведены на рис. 2. Скачкообразное изменение мутности, обусловленное резким изменением размера и числа частиц дисперсной фазы, свидетельствует в пользу фазового разделения, происходящего в системе. Это фазовое разделение, очевидно, аналогично явлению микросинерезиса, наблюдаемому в набухших гелях при снижении температуры.

Согласно Душеку [14], разделение геля на две фазы происходит, когда максимальная степень набухания сетки геля, снижающаяся при изменении температуры или в процессе полимеризации, достигает степени разбавления геля растворителем. Условие фазового разделения имеет сле-

дующий вид [18]:

$$RT \left[\ln(1-v_2) + v_2 \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \chi v_2^2 \right] = RTvV_1 \left(\frac{v_2}{2} - v_2^{\frac{x}{2}} \right), \quad (4)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, v_2 – объемная доля полимера в сетке до фазового разделения, x – число сегментов полимерной цепи, v – число сшивок (узлов сетки) в единице объема, V_1 – мольный объем растворителя, χ – параметр взаимодействия полимер – растворитель.

В этом уравнении правая часть определяет изменение химического потенциала растворителя при растворении несшитого полимера, левая часть – изменение химического потенциала растворителя, обусловленное деформацией сетки при набухании. Поскольку растворение полимера при $\chi < 0,5$ сопровождается снижением свободной энергии, тогда как деформация сетки при набухании увеличивает свободную энергию, существует критическая концентрация растворителя или полимера в сетке, соответствующая определенным значениям χ и (или) v , при достижении которой возникает разделение на две фазы.

Уравнение (4) выведено для слабо спищих сеток с гауссовыми цепями между узлами, т. е. для сеток, способных к большим степеням набухания в хороших растворителях. Исследуемые нами эпоксидные композиции не способны к высоким степеням набухания, поэтому можно рассчитывать лишь на качественное согласие этого уравнения с результатами эксперимента. В нашем случае роль растворителя на конечных стадиях полимеризации играет модификатор. Полимеризация сопровождается увеличением густоты сшивки v и параметра взаимодействия χ . Увеличение последнего связано с возрастанием его энтропийной составляющей из-за обеднения конформационного набора участка цепи между сшивками. В результате увеличения χ и v область фазового разделения сдвигается в сторону низких концентраций растворителя.

Обращает на себя внимание представленное на рис. 2 снижение размера неоднородностей при увеличении их числа в области низких концентраций модификатора. Здесь следует отметить, что используемый нами вариант спектра мутности оценивает эффективный радиус частиц, близкий к средневесовому r_w . При предельно низком содержании модификатора наблюдаемые неоднородности представляют собой локальные сгущения сетки, радиус которых r_1 соответствует величине порядка 2–3 мкм. Частицы выделяющегося модификатора, по-видимому, меньше локальных сгущений сетки ($r_2 < r_1$). Если в качестве нулевого приближения принять, что весовая концентрация локальных сгущений w_1 и их размер r_1 не зависят от концентрации введенного модификатора, тогда в соответствии с формулой

$$r_w = \frac{r_1 w_1 + r_2 w_2}{w_1 + w_2}$$

r_w должны снижаться при увеличении доли w_2 выделяющихся частиц с радиусом r_2 . Это и наблюдается вплоть до концентрации модификатора, равной 16 вес.%. При дальнейшем увеличении концентрации размер частиц дисперсной фазы увеличивается. Это явление можно связать с пониженной плотностью сшивки композиций и объяснить следующим образом. Возрастание размера капли выделившегося модификатора связано с понижением удельной поверхностной энергии. С другой стороны, возрастание размера капли вызывает деформацию сетки в окрестностях капли. Поскольку энергия, необходимая для деформации слабо спищой сетки, мала, система имеет возможность значительного снижения удельной поверхностной энергии, т. е. образующаяся капля должна иметь большой размер. Пониженная плотность сшивки композиций связана со значительным разбавлением исходной смеси.

Как видно из рис. 2, размер частиц выделившегося модификатора не зависит от размера молекулы последнего, а определяется самой сетчатой матрицей. В момент выделения модификатора система обладает наибольшей поверхностью раздела. Следует обратить внимание на то, что процесс разделения на фазы не является резким, т. е. фазовый переход имеет место в некотором диапазоне концентраций. Это обусловлено полимерным топоморфизмом [15], связанным с тем, что цепи, образующие сетку, даже при равной контурной длине обладают некоторым распределением расстояний между концами (т. е. между химическими узлами) и, таким образом, имеют различные значения конформационной энтропии. Поскольку энтропийная компонента параметра χ чувствительна к конформационному набору, она также имеет некоторое распределение для различных цепей. Результа-

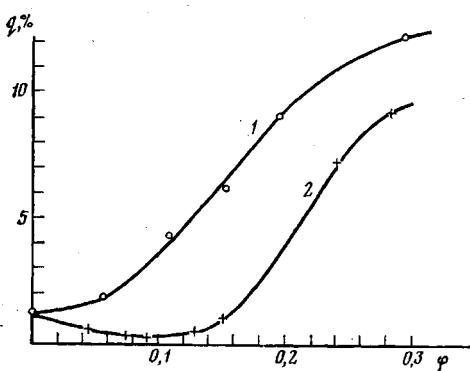


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость содержания экстрагируемых продуктов q от объемной доли модификатора для композиций эпоксидный полимер – ДОФ (1) и эпоксидный полимер – полиэфир (2)

Рис. 4. Зависимость плотности отверженных композиций эпоксидный полимер – полиэфир (1) и эпоксидный полимер – ДОФ (2) от объемного содержания модификатора. Прямые – плотности композиций, рассчитанные в предположении аддитивности

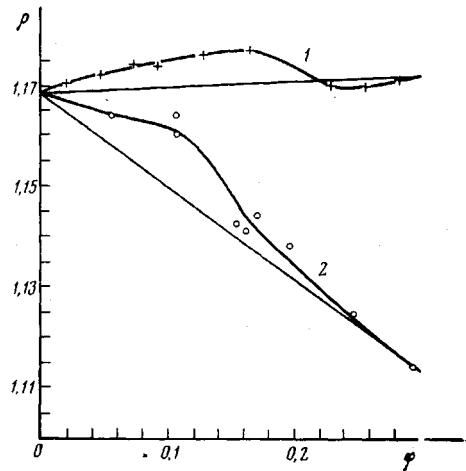


Рис. 4

том этого и является некоторая «размазанность» фазового разделения. Стого это можно доказать с позиций Хилла [16] в рамках концепции фазового дуализма [17].

Очевидно, что большая длина молекул модификатора по тем же самым причинам должна вносить свой дополнительный вклад в «размазанность» фазового разделения. Это и наблюдается в наших экспериментах, где модификатору олигомерного типа отвечает менее резкое фазовое разделение (рис. 1, кривые 2), чем низкомолекулярному модификатору (рис. 1, кривые 1).

Из рис. 3 видно, что полиэфир вплоть до критической концентрации улучшает степень отверждения эпоксидного полимера, уменьшая процент экстрагируемых продуктов. ДОФ не изменяет практически долю этих продуктов сетчатой матрицы, что свидетельствует о меньшей его связи с матрицей. Плотность композиций (рис. 4) несколько превышает аддитивную с максимумом при $c_{\text{кр}}$ модификатора в обоих случаях, а при дальнейшем возрастании концентрации уменьшается, приближаясь к аддитивной.

Для проверки определений размеров неоднородностей по спектру мутности в работе были предприняты попытки определить их методом фазово-контрастной микроскопии. Микрофотография композиции эпоксидный

полимер — 25 вес.ч. полиэфира приведена на рис. 5. Определенный по этой микрофотографии средневесовой радиус неоднородностей равен 1,50 мкм, а метод спектра мутности дает 1,40 мкм. Такие же хорошие совпадения мы получили для других композиций при концентрации модификатора выше критической, т. е. в тех случаях, когда произошло его выделение. В области низких концентраций модификатора микроскопия не позволяет обнаружить неоднородности, что, очевидно, связано с близкими значениями показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это

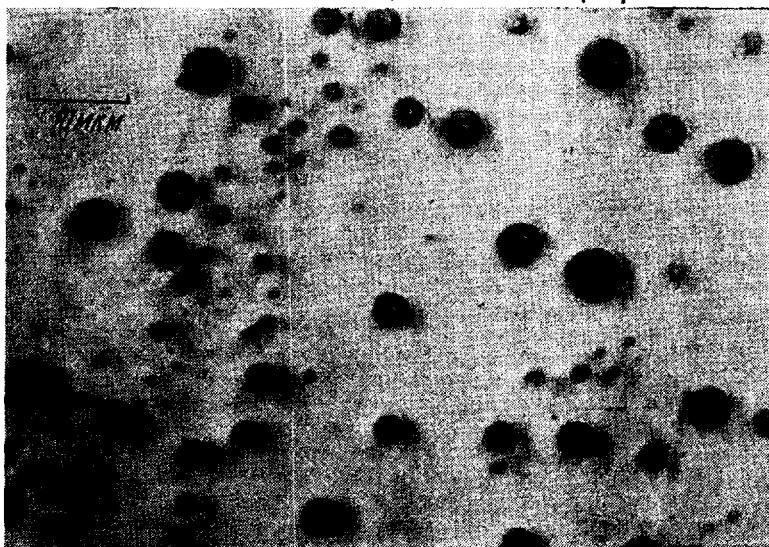


Рис. 5. Микрофотография пленки отверженной композиции эпоксидный полимер — 25 вес.% полиэфира

обстоятельство еще раз подчеркивает удобство и желательность использования метода спектра мутности для количественной характеристики гетерофазных полимерных композиций.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Meeks, *Polymer*, **15**, 675, 1974.
2. A. O. Солдатос, A. C. Бурханс, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 259.
3. П. Г. Бабаевский, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., **A17**, 723, 1975.
4. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Изд-во Саратовского ун-та, 1977.
5. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1163, 1962.
6. W. Heller, W. Pagonis, *J. Chem. Phys.*, **26**, 498, 1957.
7. B. Sedlacek, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **32**, 1374, 1967.
8. Г. Ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.
9. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., **A13**, 1919, 1971.
10. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, «Химия», 1976, стр. 106.
11. П. М. Левицкая, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1970.
12. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974, стр. 207.
13. А. А. Берлин, Сб. препринтов, Доклады юбилейной сессии по ВМС, ИХФ АН СССР, 1970, стр. 28.
14. K. Dusek, *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 1289, 1967.
15. S. Frenkel, V. Baranov, *Brit. Polymer J.*, 1977, 228.

16. T. L. Hill, Thermodynamics of Small Systems, W. A. Benjamin Inc., New York – Amsterdam, 1963.
 17. V. G. Baranov, S. Frenkel, 1976-th Prague Meet. Macromolec., p. 38.
 18. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
-

THE STUDY OF MODIFIED EPOXY POLYMERS BY THE METHOD OF TURBIDITY SPECTRA

Korshunova T. M., Brestkin Yu. V., Khozin V. G., Frenkel S. Ya.

S u m m a r y

Dispersity of heterophase epoxy compositions obtained on the basis of diane epoxy oligomers with dioctylphthalate and saturated polyester is studied by the method of turbidity spectra. It is shown that at 15–16 weight % of dioctylphthalate and 10–16 weight % of polyester the phase separation of the system: epoxy oligomer – modifier takes place, as a result of which modifier is separated in the form of particles with a radius of 0.1 mcm. The concentration dependence of dimension and number of particles of dispersion phase in compositions is studied. A good agreement is found between the results of the determination of the particle dimensions of separated modifier by the methods of turbidity spectra and phase – contrast microscopy.
