

УДК 541.64:539.2

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Хозин В. Г., Полянский А. А., Будник Ю. М.,
Воскресенский В. А.*

Исследован характер изменения размеров и объемного содержания глобул Φ_g в эпоксидных полимерах в зависимости от концентрации и химической природы растворителей в исходном олигомере ЭД-20. Установлено, что обычный пластификатор (дигидрофталат) снижает диаметр и Φ_g в стеклообразном полимере, а растворитель с сильным антипластифицирующим действием (пентахлордифенил) увеличивает эти параметры. Установлена линейная зависимость плотности, констант диффузии и сорбции паров воды с Φ_g . Выявлена симметричность концентрационных зависимостей физико-механических свойств и Φ_g в полимере при антипластификации. Дано объяснение полученным закономерностям, исходя из микрогетерогенного механизма формирования сетчатых полимеров и механизма антипластификации.

В густосетчатых эпоксидных полимерах основной морфологической единицей, характеризующей надмолекулярную структуру, является глобула. Глобула представляет собой локальное сгущение трехмерной молекулярной сетки с большей чем средняя плотностью упаковки, которое при травлении полимера выявляется как дискретная частица — глобула [1—4], а методами светорассеяния фиксируется как «ядро негомогенности» [5].

Причины такой неоднородности сетчатых полимеров заложены как в самой кинетике процесса образования трехмерной сетки по полимеризационному или поликонденсационному механизму [6, 7], так и в наличии ассоциатов в исходных олигомерах [8]. Этот вопрос освещен в многочисленных работах [4—8].

Неоднократные попытки связать макроскопические свойства густосетчатых полимеров с их надмолекулярной структурой нельзя считать безуспешными или безосновательными, хотя они и привели в основном лишь к качественным приближенным оценкам [7—11]. Трудность установления четкой корреляции заключается в сложности оценки полидисперсности глобул, «размытости» их границ, различии способов распределения и упаковки, а также учета роли межглобулярных разреженных зон.

Можно исходить из двух вариантов построения надмолекулярной структуры: а) сросшиеся глобулы, гексагонально или кубически упакованные, образуют прочный непрерывный каркас, в котором роль межглобулярных дефектных участков незначительна; б) густосетчатые глобулы (зерна) локализованы в редкосшитой матрице, прямо не контактируя друг с другом.

Первая модель может быть реализована, например, при соблюдении оптимальных стехиометрических и температурных условий отверждения эпоксидных полимеров. Тогда их свойства можно определить, исходя из химического строения элементарного узла, по принципу аддитивности групповых вкладов [7, 12]. Возможность повышения прочности в этом случае заключается в усилении дефектных зон путем введения малых добавок каучуков, твердых порошков наполнителей, ПАВ [7, 10], существенно не изменяющих своим присутствием общей надмолекулярной структуры.

Во втором (более общем) случае предельная прочность редкосшитой матрицы лимитирует прочность монолита [11]. Резерв усиления, как показано Королевым с сотр. [11], заложен в упрочнении, снижении дефектности и содержания этой матрицы (гомогенизация структуры).

Другая причина усиления полимера в стеклообразном состоянии свя-

зана с увеличением частоты сетки физических связей, компенсирующих разреженность химической сетки. Это возможно путем антипластификации полимера низкомолекулярными растворителями определенного химического строения [13]. Концентрационная зависимость основных свойств при антипластификации эпоксидных полимеров представлена на рис. 1. Механизм эффекта основан на сольватационном взаимодействии полимера с растворителем, приводящем к образованию новых межцепочных физических связей (через жесткие полярные молекулы растворителя) и тем самым к увеличению суммарного межмолекулярного взаимодействия в системе, к повышению ее когезионной прочности, плотности, к снижению молекулярной подвижности ниже температуры стеклования T_c [14].

Учитывая микрогетерогенность эпоксидных полимеров, усиливающуюся явлениями микросинерезиса растворителя (концентрация при антипла-

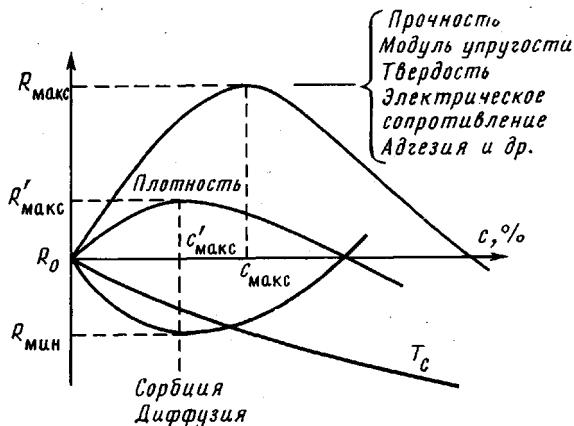


Рис. 1. Характер изменения свойств эпоксидных полимеров при антипластификации

стификации достигает 30–40%), можно заключить, что этот эффект должен быть связан и с изменением структуры на надмолекулярном уровне.

Цель настоящей работы – выявить характер превращений надмолекулярной структуры эпоксидных полимеров при введении растворителей разных типов и установить корреляцию с изменением свойств.

Объектом исследования служил эпоксидный полимер на основе диановой смолы ЭД-20, отверждаемой 10 вес.% диэтилентриамина по ступенчатому режиму: 24 ч при 20° и 6 ч при 150°. В качестве растворителей использовали типичный пластификатор дибутилфталат (ДБФ), дифенил (ДФ) и пентахлордифенил (ПХД), обладающий сильным антипластифицирующим действием [13]. Содержание их варьировали от 5 до 30 вес.%, растворяя в исходном эпоксидном олигомере.

Надмолекулярную структуру готового полимера исследовали на электронном микроскопе УЭМВ-100К. Поверхность сколов протравливали в плазме высокочастотного кислородного разряда [3], используя метод одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Количественную обработку микрофотографий проводили стереометрическим методом [15], определяя кривые распределения глобул по размерам и объемное их содержание по формуле

$$\Phi_r = \frac{4}{3} \pi R^3 N,$$

где R – радиус, N – число глобул в единице объема.

Изучение диффузии и сорбции паров воды проводили на весах Мак-Бена [16] с кварцевой спиралью чувствительности 0,5–0,8 кг/м. Измерения выполняли при 25° во всем интервале активностей паров воды. Коэффициенты диффузии рассчитывали по начальным D_n и конечным D_k участкам кинетических кривых по уравнениям

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_n t}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - D_k t \left(\frac{\pi}{l} \right)^2,$$

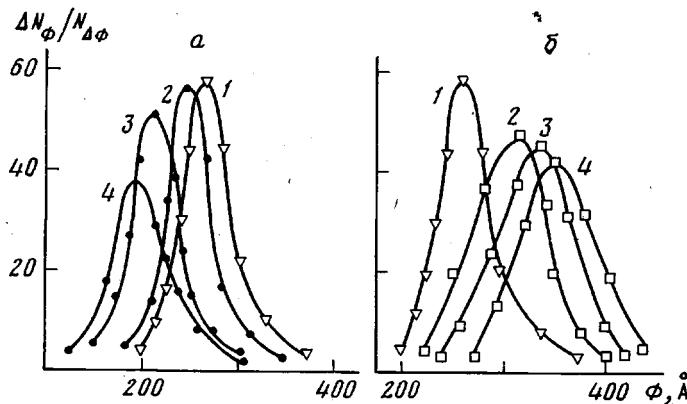


Рис. 2. Кривые распределения глобул эпоксидных полимеров по размерам ($\phi=2R$) в зависимости от содержания ДБФ (а) и ПХД (б). 1 – исходный полимер, 2–4 – полимер, содержащий 8, 21 и 30% растворителя соответственно

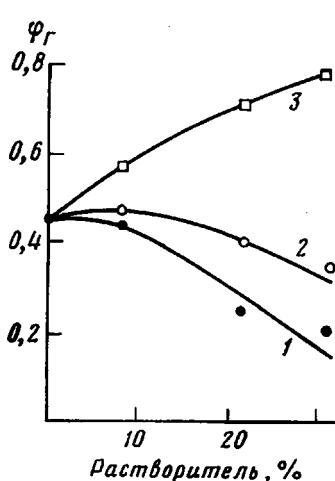


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость объемной доли глобул в эпоксидном полимере при разбавлении ДБФ (1), ДФ (2) и ПХД (3)

Рис. 4. Зависимость плотности d (I), констант диффузии $\lg D$ (II) и сорбции паров воды C (III) от объемной доли глобул в эпоксидном полимере, содержащем ДБФ (1), ДФ (2) и ПХД (3), 4 – исходный полимер

где M_t и M_∞ – количество сорбированной воды в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия, l – толщина образца. Поскольку кинетическая кривая сорбции для всех образцов псевдонармальная ($D_n > D_k$), использовали среднее значение $D = \frac{1}{2}(D_n + D_k)$. Погрешность в определении $\sim 8\%$. Плотность образцов полимера определяли (с точностью 2 кг/м³) методом градиентных труб (гептан – ССl₄) при $30 \pm 0,05^\circ$.

Результаты количественной обработки электронных микрофотографий в виде кривых распределения глобул по размерам и по их объемной доле в зависимости от содержания пластификаторов и антипластификатора представлены на рис. 2 и 3.

При модификации ДБФ средний статистический размер глобул и их объемная доля уменьшаются: аналогичное влияние (но в меньшей мере) оказывает ДФ. Однако введение ПХД, который в отличие от ДБФ и ДФ оказывает антипластифицирующее действие на полимер, т. е. увеличивает его прочность, модуль упругости и другие показатели, приводит к противоположному изменению параметров надмолекулярной структуры – средневзвешенный диаметр и суммарная объемная доля глобул возрастают. Поскольку глобулярный рельеф отражает фронт травления полимера, скорость которого обратно пропорциональна плотности молекулярной упа-

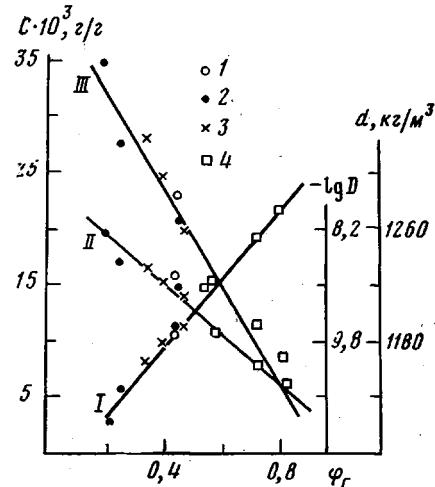


Рис. 4

ковки, вполне логично обнаружена прямолинейная зависимость между плотностью и объемной долей глобул в модифицированном растворителем полимере (рис. 4, кривая I). Диффузия и сорбция паров воды изменяются в обратной зависимости от плотности и потому линейно снижаются с ростом величины Φ_r (рис. 4, кривые II, III).

Таким образом, модификация эпоксидного полимера низкомолекулярными растворителями приводит к изменению размера и объемной доли глобул как основных единиц надмолекулярной структуры, причем характер изменений зависит от химической природы и эффективности растворителя. При пластификации ДБФ и ДФ диаметр и Φ_r уменьшаются, при

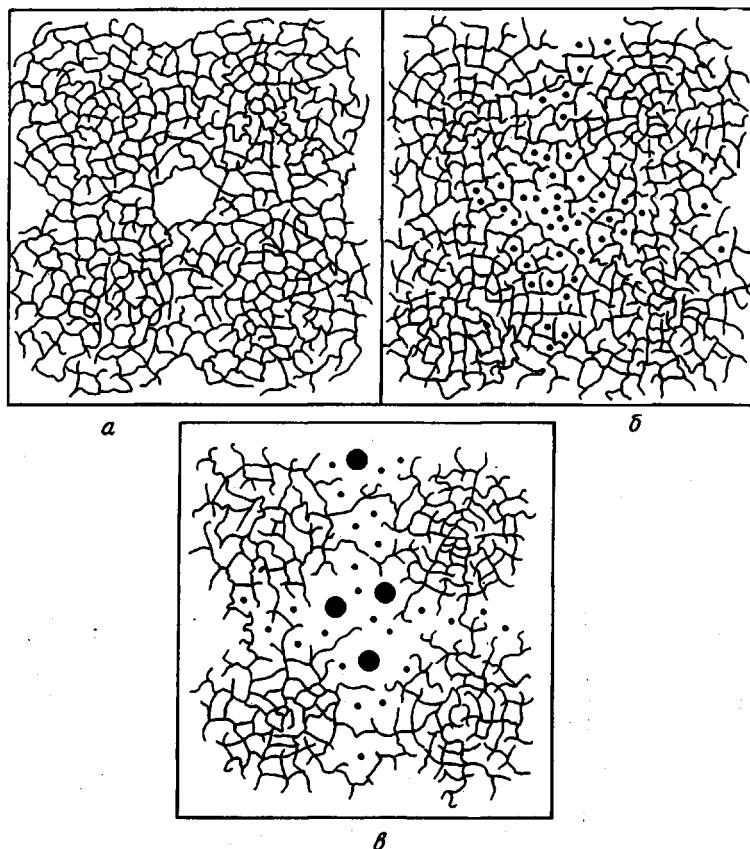


Рис. 5. Схема изменения структуры эпоксидного полимера при введении растворителей: а – исходный полимер; б – полимер, содержащий растворитель в пределах совместимости; в – выделение избытка растворителя в отдельную фазу

антипластификации ПХД эти параметры увеличиваются. Обнаружена четкая линейная связь плотности сорбции и диффузии паров воды с Φ_r .

В свою очередь зависимость объемной доли глобул от концентрации ДБФ и ПХД (рис. 3) носит такой же характер, как и концентрационная зависимость физико-механических и диффузионных свойств полимера при пластификации ДБФ или антипластификации ПХД (рис. 1). Отсюда следует, что изменение макроскопических свойств эпоксидных полимеров при введении низкомолекулярных растворителей непосредственным образом связано с изменением глобулярной структуры, а именно Φ_r .

Для ответа на вопрос о причинах обнаруженной закономерности следует рассматривать процесс формирования сетчатого полимера из разбавленного олигомера.

Равновесное набухание сетчатого полимера определяется следующим выражением [17]:

$$q^{\infty} \approx \frac{V_0}{v} (0.5 - \chi_1) V_1, \quad (4)$$

где q — объемная доля растворителя в полимере, V_0 — объем полимера, v — концентрация спивок, χ_1 — параметр взаимодействия Хаггинса, \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя. Из уравнения (1) следует, что при образовании сетки растворитель будет вытесняться из нее. Кроме того, величина χ_1 (точнее ее энтропийная составляющая χ_s), как известно [18], резко увеличивается с уменьшением M_c , что также снижает величину q . По этим причинам растворитель при образовании эпоксидного полимера должен отделиться. Экспериментально установлено [19], что растворимость пластификаторов в «чистых» эпоксидных полимерах резко убывает с ростом степени отверждения и в предельно спитом полимере при $T > T_c$ достигает лишь 1,25% для ДБФ и 3,74% для ПХД. Однако из опыта известно, что в сетчатом полимере, полученном отверждением предваритель-

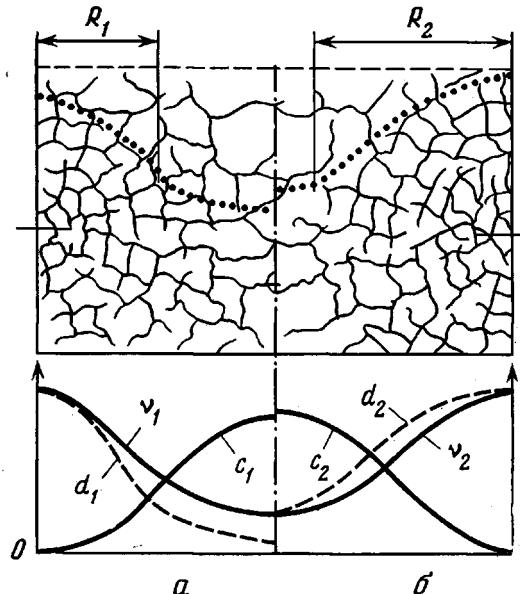


Рис. 6. Схема влияния ДБФ (а), ПХД (б) на распределение густоты спивок v , плотности упаковки d и на эффективный радиус глобул R . $c_{1,2}$ — распределение концентраций растворителей, штриховая линия — фронт травления полимера

но разбавленного олигомера, могут содержаться десятки процентов хорошо совместимого с ним растворителя.

Причина заключается в микрогетерогенности процесса сеткообразования, усугубляемого микросинерезисом растворителя. При образовании плотносшитых микрогелевых частиц растворитель вытесняется из их ядер к периферии, увеличивая объем и дефектность разреженных зон. Такое перераспределение растворителя в обратной зависимости от густоты спивок микрообластей образующегося полимера приводит к увеличению объема межглобулярных редкосшитых участков и к локализации в них растворенного компонента. Лишь небольшой избыток (свыше равновесного объема набухания разреженных зон) может выделиться в виде микрокапель отдельной фазы. Методом электронно-зондового микроанализа [16] и в результате обработки микрофотографий [19] было установлено распределение растворителей после отверждения олигомера ЭД-20, содержащего 30% ДБФ или ПХД соответственно: в глобулах — 1,25 и 3,74%, в межглобулярных зонах 27 и 25,5%, в виде микрокапель дисперской фазы — 1,75 и 0,76%.

В сетчатом полимере при введении растворителей в исходный олигомер происходят структурные превращения, представленные моделью на рис. 5, экспериментальным подтверждением которой служат результаты исследования систем эпоксидный полимер — пластификатор методами импульсного ЯМР и спектра мутности [20, 21].

Из приведенной структурной схемы следует, что любые нереакционно-способные растворители должны уменьшать размер и объемную долю плотносшитых микрогелевых частиц, фиксируемых как глобулы. Однако, как было показано выше, изменение параметров надмолекулярной структуры подчиняется иной зависимости, связанной с химическим строением растворителей и их концентрацией. Объяснить это можно следующим образом.

Малые добавки (до 3–5%) всех растворителей, облегчая подвижность функциональных групп и цепей на завершающей стадии отверждения играют роль «кинетического стимулятора» [22] доотверждения и доупаковки, вызывая некоторое увеличение плотности, прочности полимера и благодаря этому размера глобул (рис. 3).

При больших концентрациях (свыше 8–10%) типичный пластификатор ДБФ, а также ДФ уменьшают плотность упаковки и увеличивают молекулярную подвижность; при антипластификации ПХД происходят обратные изменения (рис. 1). Поскольку концентрация растворителей постепенно возрастает от центра микрогелевых глобулярных образований к их периферии, переходя в равновесную концентрацию в редкосшитых межглобулярных зонах, плотность упаковки в этом направлении будет изменяться соответственно концентрационным зависимостям эффектов пластификации и антипластификации. В первом случае снижение плотности, суммируясь с разбавляющим эффектом, вызовет уменьшение размера и объема глобул, а во втором (при антипластификации) — эффективный размер глобул и их содержание увеличится, несмотря на уменьшение диаметра микрогелевых частиц.

Схематически картина распределения растворителей пластифицирующего (ДБФ и т. п.) и антипластифицирующего действия (ПХД) и их влияние на топологию сетки, плотность упаковки и размер глобул представлена на рис. 6.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Е. Чалых за помощь в исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лоскутов А. И., Загребенникова М. П., Арсеньева А. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 334.
2. Старцев В. М., Чалых А. Е., Ненахов С. А., Санжаровский А. Т. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 836.
3. Матвеева Н. Г., Киселев М. Р., Плавник Г. М., Кушнер М. Я., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1080.
4. Полянский А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Казань: КХТИ, 1980, с. 185.
5. Липатова Г. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, с. 207.
6. Рошупкин В. П., Озеровский Б. В., Карапетян З. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2239.
7. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979, с. 248.
8. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
9. Каракина М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия, 1980, с. 216.
10. Чалых А. Е., Ненахов С. А., Солманов В. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1488.
11. Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1979.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 416.
13. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1757.
14. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Будник Ю. М., Полянский А. А., Воскресенский В. А. Композиционные полимерные материалы, 1980, № 8, с. 96.
15. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976, с. 271.
16. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 303.
17. Папков С. Н. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974, с. 256.
18. Гавер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 544.
19. Будник Ю. М., Хозин В. Г., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 354.

20. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2293.
21. Коршунова Т. М., Бресткин Ю. В., Хозин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1979.
22. Френкель С. Я. Полимерные монокристаллы. Дополнения редактора к кн. Ф. Джейла. М.: Химия, 1968, с. 478.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
5.V.1981

**CHANGE OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF EPÓXIDE POLYMERS
UNDER THE ACTION OF SOLVENTS**

*Khozin V. G., Polyanskit A. A., Budnik Yu. M.,
Voskresenskii V. A.*

S u m m a r y

The character of the change of dimensions and volume content of globules φ_g in epoxide polymers as functions of concentration and chemical nature of solvents in initial oligomer EL-20 has been studied. The usual plasticizer — dibutylphthalate — was found to decrease the diameter and φ_g in glassy polymer, while pentachlorodiphenyl — the solvent having the strong antiplasticizing action — increased these parameters. The linear dependence of density, constants of diffusion and sorption of water vapors on φ_g was found. The simbacity of concentrational dependences of physico-mechanical properties and φ_g in polymer at antiplasticization was observed. The obtained regularities were explained from the view-point of microheterogeneous mechanism of formation of network polymers and mechanism of antiplasticization.