

УДК 541.64:539.2

**О РЕЛАКСАЦИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ПРОЦЕССАХ
ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**

*Богданова Л. М., Пономарева Т. И., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.*

Исследована зависимость плотности пленок эпоксидных полимеров, сформированных на различных подложках, от их толщины. Обнаружен масштабный эффект плотности, проявляющийся в уменьшении плотности с ростом толщины пленки. При толщине пленки $>0,8 \cdot 10^{-3}$ м плотность перестает зависеть от толщины. Установлено, что характер адгезионного взаимодействия полимера с подложкой влияет на релаксацию свободного объема при отверждении. На основании исследования кинетики изменения плотности в процессе изотермического отжига показано, что масштабный эффект плотности связан с реализацией в аморфных полимерах как локального, так и диффузационного механизма релаксации свободного объема.

Хорошо известно, что структура и свойства приповерхностных, граничных слоев полимеров в покрытиях, kleях, наполненных полимерах и т. п., т. е. полимеров, сформированных в контакте с твердой поверхностью, существенно отличаются от таковых в объеме полимера. Показано, что изменение структуры и свойств полимера в граничном слое носит сложный характер и зависит от химической природы полимера и поверхности, а также от условий его формирования [1].

Обычно подобные изменения свойств граничных слоев полимеров связывают с изменением взаимодействия полимера с твердой поверхностью по сравнению с таковым в объеме полимера, с изменением состава полимера в граничных слоях из-за предпочтительной адсорбции одного из компонентов в двух- или многокомпонентной отверждающейся системе, или, наконец, с чисто стерическим влиянием поверхности, приводящим к изменению конформационного набора макромолекул, адсорбированных на твердой поверхности [2–4]. Однако все указанные факторы находятся в явном противоречии с тем, что определенные экспериментально толщины граничных слоев достигают микроскопических размеров (микрометры и более). Вместе с тем многие экспериментальные факты могут быть поняты, если учесть такой важный фактор в процессе формирования композиционного материала, как характер релаксации свободного объема полимера, возникающего в результате химической реакции отверждения (химическая усадка) или охлаждения композита от максимальной температуры синтеза до температуры эксплуатации (термическая усадка).

В настоящей работе приводятся новые, полученные на модельных системах экспериментальные данные по исследованию релаксации объема в процессах формирования композиционных материалов с полимерной матрицей. Основное внимание было обращено на выявление зависимости плотности полимерных пленок, сформированных на твердой поверхности (модель композита), от толщины пленки и характера поверхности.

Кроме того, изучено влияние толщины пленки на характер изменения плотности полимера при его отжиге. На основании экспериментальных данных показана важная роль диффузационного механизма релаксации свободного объема в тонких пленках (<800 мкм).

В качестве объектов исследования были взяты пленки отверженных эпоксидных смол, полученные при конденсации эпоксида смолы ЭД-20 или диглицидило-вого эфира резорцина (ДГЭР) и *m*-фенилендиамина (ФДА), очищенного возгонкой в вакууме. Режим отверждения (70°, 5 ч и 150°, 3 ч) обеспечивал полную конверсию эпоксидных групп. Амин растворяли в жидкой смоле, пузырьки воздуха удаляли

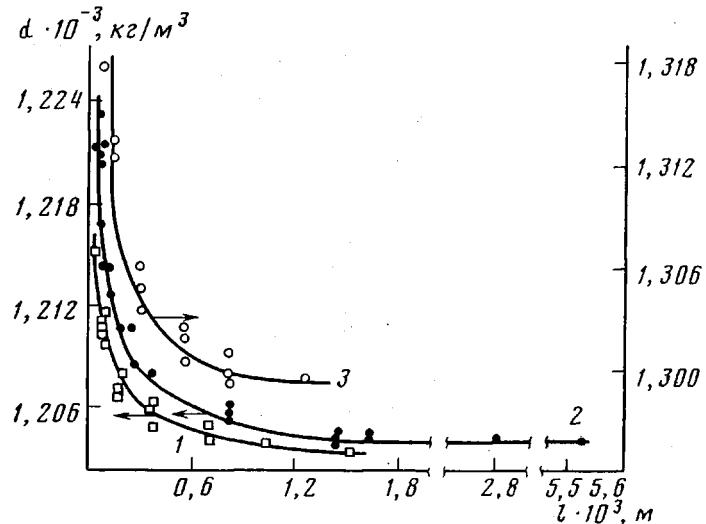


Рис. 1. Зависимость плотности от толщины пленки: 1 – ЭД-20+МФДА на алюминиевой фольге; 2 – на стекле, обработанном диметилдихлорсиланом; 3 – ДГЭР+МФДА на алюминиевых пластинках

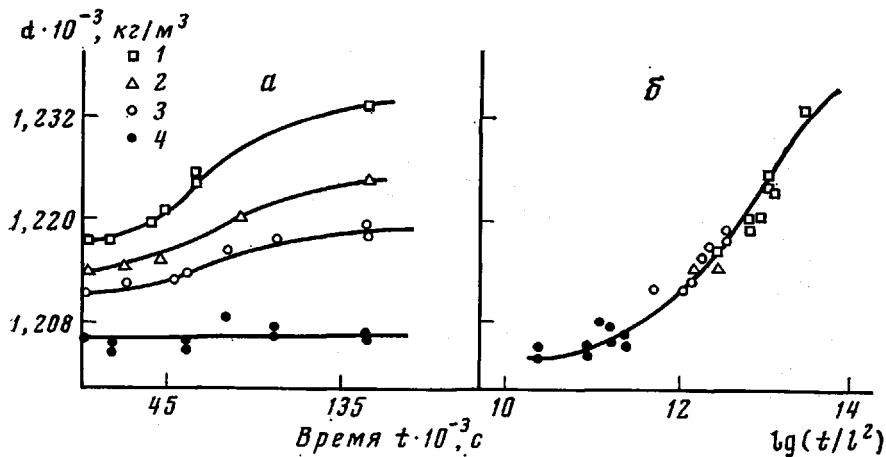


Рис. 2. Изменение плотности при отжиге пленок из ЭД-20+МФДА, полученных на обработанном стекле. Толщина пленки 70 (1), 110 (2), 200 (3) и 770 мкм (4). По оси абсцисс отложены время отжига $t \cdot 10^3$ с и приведенная диффузионная координата $\lg(t/t^2)$ (б)

откачиванием смеси под вакуумом, затем ее заливали между пластинками из различных материалов, отличающихся характером адгезии к исследуемой эпоксидной композиции. В качестве таковых брали стекло, обработанное для предотвращения адгезии диметилдихлорсиланом, алюминиевую фольгу, обработанную для удаления смазки дихлорэтаном, алюминий, обработанный в течение 1 ч 5%-ным раствором щелочи, промытый водой и высушенный. Толщину пленки задавали толщиной прокладок между пластинками и измеряли затем в пяти произвольно выбранных точках. Пластины фольги снимали с пленок механически, путем отдира, пластины алюминия стравливали 5%-ным раствором щелочи. Плотность пленок определяли методом гидростатического взвешивания. Средние относительные ошибки в определении плотности и толщины пленок составляли соответственно 0,1 и 15%. Для пленок толщиной меньше 50 мкм ошибки в определении плотности и толщины из-за неравномерности их по толщине возрастают. Отжиг проводили вблизи температуры стекловления, для пленок на основе ЭД-20 и ФДА при 155–160° с последующим медленным охлаждением со скоростью не выше 20 град/ч.

Результаты определения плотности пленок, сформированных на различных поверхностях, в зависимости от их толщины представлены на рис. 1. Эти данные однозначно свидетельствуют о наличии масштабного эффекта: плотность пленок для исследованных композиций при одинаково-

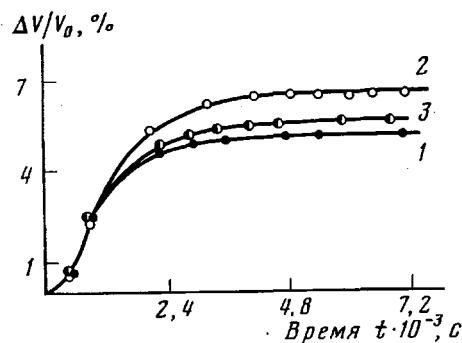


Рис. 3

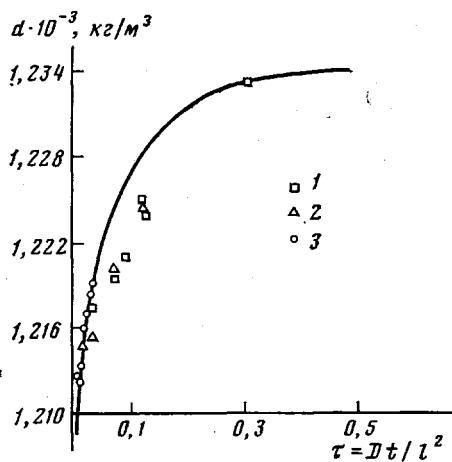


Рис. 4

Рис. 3. Диалатометрическое измерение контракции полимера, полученного из ДГЭР+диаминопиридин. Отверждение проведено в необработанной стеклянной трубке (1), в ПЭ-мешочке, вложенном в стеклянную трубку (2), в стеклянной трубке, обработанной антиадгезивом (3). $\Delta V = V_0 - V$, где V_0 , V – исходный и текущий объемы реакционной смеси соответственно

Рис. 4. Определение величины коэффициента диффузии дырок в полимерной матрице. Толщина пленки 70 (1), 110 (2) и 200 мкм (3). $D = 1 \cdot 10^{-14}$ м²/с. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теоретическая кривая

вых температурно-временных режимах отверждения зависит от их толщины. С увеличением толщины пленки плотность уменьшается, а при толщинах более 800 мкм остается практически постоянной.

Существенного влияния химической природы твердой поверхности при этом обнаружено не было, поскольку разница в плотностях эпоксидных пленок, полученных на обработанном стекле и на алюминиевой фольге, близка к ошибке измерения.

Таким образом, экспериментальные данные однозначно указывают на то, что обнаруженное нами повышение плотности полимерных пленок при уменьшении их толщины в данном случае не связано с влиянием химической природы поверхности, на которой формируется пленка, как можно было бы думать, принимая во внимание различные гипотезы о строении граничных слоев полимера [2, 4, 5]. Даже в пленках, отделенных от подложки, когда химический характер поверхности не должен проявляться, масштабный эффект наблюдается в скорости отжига, которая тем выше, чем тоньше пленка (рис. 2, а). По-видимому, основной причиной повышения плотности является релаксация свободного объема, и характер распределения плотности по объему образца определяется механизмом этого процесса.

Однако следует отметить, что наличие сильного адгезионного взаимодействия может усложнять картину приповерхностных явлений. На рис. 3 приведены результаты модельного эксперимента по исследованию методом диалатометрии контракции эпоксидного полимера, полученного в обработанном антиадгезивом и необработанном стеклянном сосуде, а также в тонком полиэтиленовом мешочке, вложенном в стеклянный сосуд. До определенной глубины превращения, соответствующей дегелевой области формирования сетки, кинетика усадки во всех трех случаях одинакова. Различия начинают проявляться в послегелевой области, когда резко возрастает время реалаксации системы из-за повышения вязкости и адгезионного взаимодействия с активной поверхностью.

Величина предельной усадки во всех трех случаях разная, хотя глубина отверждения одинакова и составляет $95 \pm 1\%$ (химический анализ, калориметрия, ИК-спектроскопия). Это означает, что при наличии сильного адгезионного взаимодействия усадка реализуется не полностью,

и усадочная деформация запасается тем в большей степени, чем это взаимодействие сильнее. Приведенные эксперименты указывают на две особенности релаксации объема в системе твердая поверхность – пленка: 1) скорость и степень релаксации объема существенно зависят от релаксационных свойств полимера, которые резко уменьшаются в послегелевой области, особенно при стекловании системы; 2) адгезионные силы приводят к возникновению растягивающих напряжений и препятствуют релаксации объема в полимерной матрице.

В общем случае релаксация плотности (свободного объема) может идти по двум механизмам. Установлено, что релаксация объема в аморфных телах имеет локальный характер, в кристаллических – диффузионный [6, 7]. Данные настоящей работы позволяют утверждать, что в исследованных аморфных телах (эпоксидных полимерах) диффузионный механизм релаксации объема также реализуется (рис. 2, б).

Кинетические кривые отжига пленок разной толщины сливаются в одну, если в качестве масштаба времени взять приведенные координаты t/l^2 , где t – время отжига, l – толщина пленки. Это означает, что некоторое количество свободного объема (дырка) может дифундировать по пространству, сохраняя свои размеры, или дробясь на более мелкие, или сливаясь с другими объемами. Свободная поверхность при этом будет являться поглощающей границей. Поскольку выход свободного объема на поверхность является необратимым процессом, поверхность будет смещаться в сторону уменьшения общего объема системы. Очевидно, что при одинаковых температурно-временных режимах релаксация избыточного свободного объема по диффузионному механизму проходит тем в большей степени, чем меньше толщина пленки. В случае локального механизма толщина образца несущественна.

Таким образом, в отсутствие сил адгезионного взаимодействия с поверхностью вследствие различной степени завершенности релаксации избыточного свободного объема плотность полимерной матрицы в пленках должна быть тем выше, чем тоньше пленка.

В предположении диффузионного механизма релаксации свободного объема решение задачи о диффузии некоторого компонента в пленке толщиной l приводит к выражению [8]

$$\alpha = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{l^2}}, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{v-v_\infty}{v_0-v_\infty} \approx \frac{d_\infty-d}{d_\infty-d_0},$$

v , d – текущие значения удельного объема и плотности пленок, v_0 , v_∞ ; d_0, d_∞ – соответственно начальные и предельные значения удельного объема и плотности отжигаемой пленки.

Теоретическая кривая $\alpha=f(\tau)$, где $\tau=Dt/l^2$, хорошо описывает экспериментальные данные при $D=10^{-14}$ м²/с (рис. 4). Более низкое значение величины $D=10^{-14}$ м²/с по сравнению со значением D для диффузии низкомолекулярных компонентов [9] может быть объяснено, если учесть, что релаксация свободного объема в пленках спиральных полимеров связана с медленными движениями таких крупномасштабных единиц, как сегменты. Действительно, если оценить величину D по методу Ван-Кревелена [10], то для стеклообразных полимеров с $T_g \approx 430$ К и диаметром кинетической единицы 5–6 Å получаем $D \approx 3 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Согласно теории структурной релаксации объема, основанной на динамической модели локальных флуктуаций плотности в сплошной среде, характерное время релаксации $\tau_p=10^3-10^4$ с [11], тогда выход флуктуаций плотности (дырок) на поверхность образца по диффузионному механизму становится существенным при характерных толщинах $l \lesssim (D\tau_p)^{1/2} \approx 0,01 \cdot 10^{-3}$ м при $D=10^{-14}$ м²/с [12]. Полагая, что индукционный период на кинетических кривых отжига пленок обязан своим происхождением диффузионному уплотнению приповерхностного слоя, можно оценить толщину этого слоя $l \sim \sqrt{Dt} \approx 1 \cdot 10^{-14}$ м²/с $\cdot 4 \cdot 10^4$ с $\approx 0,02 \cdot 10^{-3}$ м, что по порядку величины совпадает с предыдущей оценкой. Толщина пленки связующего в композиционном материале составляет $(0,007-0,2) \cdot 10^{-3}$ м. Та-

ким образом, оценки показывают, что с диффузионным механизмом релаксации объема нельзя считаться при тех толщинах слоев матрицы, которые характерны для высоконаполненных композиционных материалов, тонких kleевых пленок и покрытий.

Межфазная граница в композиционном материале оказывает существенное влияние на направление и характер диффузии. В случае отсутствия или слабой адгезии эта граница будет поглощающей, накапливающей свободный объем на разделе фаз. Следствием этого процесса должно быть отслоение связующего и потеря прочности в композиционном материале. При наличии сильной адгезии межфазная граница будет отражающей, свободный объем будет накапливаться вблизи границы, создавая немонотонное распределение плотности по нормали к границе. Если поверхностное взаимодействие неоднородно, то в граничном слое возможны участки с локальной повышенной или пониженной плотностью. В любом случае диффузионный механизм приводит к возникновению приповерхностных слоев макроскопического размера (до нескольких десятков микрон) с плотностью, отличающейся от таковой в объеме. При этом увеличение плотности сопровождается повышением степени упорядоченности межузловых цепей в приповерхностном слое толщиной $(0,5-0,6) \cdot 10^{-3}$ м, что было показано при исследовании поверхностных слоев пленок из эпоксидных смол методом двойного лучепреломления под углом [13].

Мы полагаем, что обнаруженные нами закономерности релаксации свободного объема при формировании аморфных полимерных матриц могут иметь важное значение в технологии получения композиционных материалов с необходимыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малинский Ю. М. Успехи химии, 1970, т. 39, № 8, с. 1511.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 6, с. 1393.
4. Зубов П. И., Сухарева Л. А. В кн.: Докл. I Всес. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977, т. 2, с. 441.
5. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность kleевых соединений, М.: Химия, 1981.
6. Френкель Я. И. Ж. эксперим. и теор. физ. 1946, т. 16, № 1, с. 29.
7. Гегузин Я. Е., Маркон Л. О., Пинес Б. Я. Докл. АН СССР, 1952, т. 87, № 4, с. 577.
8. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, с. 11.
9. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
10. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров, М.: Химия, 1976, с. 300.
11. Ростиашвили В. Г., Нехода А. Р., Иржак В. И., Розенберг Б. А. В кн.: Докл. II Всес. совещ. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино, 1982, с. 128.
12. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
13. Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 6, с. 1384.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.XII.1982

ON RELAXATION OF FREE VOLUME IN PROCESSES OF FORMATION OF COMPOSITIONAL MATERIALS WITH POLYMER MATRIX

Bogdanova L. M., Ponomareva T. I., Irzhak V. I.,
Rozenberg B. A.

Summary

The dependence of density of epoxide polymers films being formed on various supports on their thickness has been studied. The scale effect of density being manifested in decrease of density with increase of thickness of a film was found being ceased at thickness of a film $>0.8 \cdot 10^{-3}$ m. The character of adhesional interaction of a polymer with a support affects the relaxation of the free volume during cure. Basing on studies of kinetics of the change of density during isothermal annealing it is shown that the scale effect of density is related with realization in amorphous polymers also the diffusional mechanism of relaxation of the free volume besides local one.