

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 9

УДК 541.64:536.7

СОВМЕСТИМОСТЬ МОНОЭПОКСИЭФИРОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОТВЕРЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ

*Липсон Г. А., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н.,
Матвеев В. В., Арсланов В. В., Огарев В. А.*

Методами электронной микроскопии и оптической интерферометрии изучена совместимость эпоксидной смолы ЭД-20 с реакционноспособными модификаторами —monoэпоксиэфирами, различающимися химическим строением, молекулярной массой и параметрами растворимости на различных этапах отверждения систем. Показано, что в процессе отверждения молекулы модификатора частично встраиваются в сетчатую структуру эпоксидной смолы, а частично выделяются в отдельную фазу. При этом распределение количества monoэпоксиэфира между фазами определяется строением и молекулярной массой последнего.

С целью увеличения эластичности систем на основе эпоксидных смол (ЭС) в их состав целесообразно вводить реакционноспособные модификаторы, которые в процессе отверждения встраиваются в пространственно-сплошную структуру полимера. При такой модификации состав и свойства системы остаются стабильными в течение всего периода эксплуатации [1]. Реакционноспособными добавками к ЭС могут служить monoэпоксиэфиры (МЭЭ) — продукты этерификации эпоксидного олигомера жирными кислотами [2]. В работе [3] было показано, что введение МЭЭ в состав эпоксидного олигомера ЭД-20 существенно увеличивает относительные удлинения полимерной композиции, прочность адгезионного соединения, способствует снижению внутренних напряжений в системе.

Однако оставалось неясным, происходит ли полностью встраивание молекул МЭЭ в сетчатую структуру ЭС или в процессе образования сетки МЭЭ может частично выделяться в отдельную фазу. Поэтому цель настоящей работы — детальное изучение совместимости МЭЭ, отличающихся ММ и структурой жирнокислотных фрагментов (табл. 1), с ЭС на различных этапах отверждения композиций.

Таблица 1
Некоторые свойства объектов исследования

| Соединение | <i>M</i> | Кислотное число, мг КОН/г | Эпоксидное число, % | δ^* , (кал/см ²) ^{1/2} | Совместимость с ЭС |
|--|----------|---------------------------|---------------------|--|--------------------|
| ЭС | 400 | — | 20 | 9,93 | — |
| Моноэпоксиэфир каприловой кислоты (МЭЭК) | 544 | 0,23 | 6,29 | 10,08 | Совместим |
| Моноэпоксиэфир стеариновой кислоты (МЭЭС) ** | 684 | 0,35 | 6,36 | 9,62 | » |
| Моноэпоксиэфир олеиновой кислоты (МЭЭО) | 682 | 0,32 | 6,23 | 9,73 | » |
| Олеиновая кислота (ОК) | 282 | — | — | 9,86 | » |
| Дизепоксиэфир олеиновой кислоты (ДЭЭО) | 964 | 4,7 | 1,97 | 11,31 | Частично совместим |

* Параметр растворимости рассчитан по групповым вкладам [4].

** Совместим при температуре выше 313 К.

Изучали фазовые равновесия в трех группах систем. В первой группе исследовали совместимость исходных компонентов системы ЭС – МЭЭ, во второй – фазовое равновесие частично отверженной ЭС с МЭЭ и в третьей – фазовый состав композиций, полученных при совместном отверждении ЭС и МЭЭ. Во второй группе степени конверсии эпоксидных групп варьировали изменением содержания отвердителя – триэтилентетрамина (ТЭТА). В третьей группе содержание МЭЭ в композиции варьировали от 5 до 60%. Отверждение систем второй и третьей групп проводили в условиях реализации полной конверсии аминных групп ТЭТА (373 К).

Для изучения фазового равновесия в первых двух группах систем был использован интерференционный микрометод [5]. О структуре образцов третьей группы после отверждения судили по данным электронной микроскопии. Для выявления фазовой структуры использовали метод структурного травления в плазме кислородного разряда [6]. Протравленную поверхность исследовали с помощью одноступенчатых угольно-платиновых реплик на микроскопе ЕМ-301. Температуру стеклования композиций определяли дилатометрически и термомеханически.

Установлено, что системы первой группы неограниченно совмещаются друг с другом во всем исследованном интервале температур (293–357 К). Исключение составляла система ЭС–МЭЭС, совмещение которой наблюдается выше температуры плавления МЭЭ (313 К). Изучение совместимости в системах ЭС–ОК и ЭС–ДЭЭО показало, что, как и МЭЭ жирных кислот, ОК полностью совмещается с ЭС, тогда как ДЭЭО совмещается лишь частично. Последний эффект обусловлен значительной разницей параметров растворимости ДЭЭО – ЭС и большим молекулярным весом ДЭЭО по сравнению с другими добавками.

Изучение второй группы систем (ЭС, частично отверженная ТЭТА) показало, что в этом случае по мере увеличения степени сшивания ЭС совместимость компонентов резко снижается (рис. 1). Характер температурной зависимости растворимости компонентов свидетельствует о наличии в системах верхней критической температуры растворения (ВКТР). Так, ВКТР раствора ЭС – 3% ТЭТА в МЭЭС составляет 333, в МЭЭО – 343, в МЭЭС – 353 К. Увеличение степени сшивания ЭС приводит к росту ВКТР. Бинодали систем асимметричны, и положение ВКТР смешено в область большего содержания компонента с меньшей ММ (МЭЭ).

Строение жирнокислотного фрагмента МЭЭ оказывает значительное влияние на размер области фазового расслоения и положение ВКТР. Так, увеличение размера жирнокислотного фрагмента МЭЭ в гомологическом ряду от С₆ до С₁₇ приводит к повышению ВКТР на 35° (для систем ЭС – 3% ТЭТА). Наличие кратной связи в жирнокислотном фрагменте способствует более полному совмещению МЭЭО с эпоксидным компонентом по сравнению с МЭЭС.

Образцы третьей группы, как следует из электронных микрофотографий (рис. 2), представляют собой гетерогенные системы, дисперсная фаза которых имеет размеры 0,01–0,1 мкм, а количество ее, рассчитанное по методу Глаголева [7], соответственно равно 5% для МЭЭК, 13% для МЭЭО и 14% для МЭЭС. Таким образом, количество выделившейся фазы с повышенным содержанием МЭЭ существенно меньше, чем количество модификатора, введенного в исходный олигомер. Анализ локальной микродифракции с отдельных частиц дисперсной фазы, извлеченных при репликации, показал, что для системы ЭС – МЭЭС наблюдается кристаллическая организация.

Концентрационная зависимость T_c композиций приведена на рис. 3.

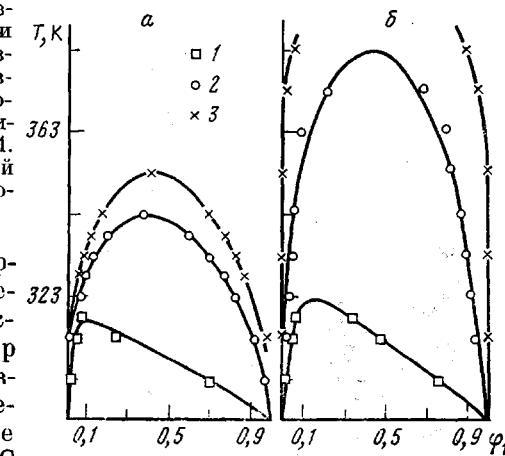


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния систем ЭС – МЭЭ: а – ЭС+3% ТЭТА; б – ЭС+4% ТЭТА (φ – объемная доля МЭЭ); 1 – МЭЭС, 2 – МЭЭО и 3 – МЭЭК

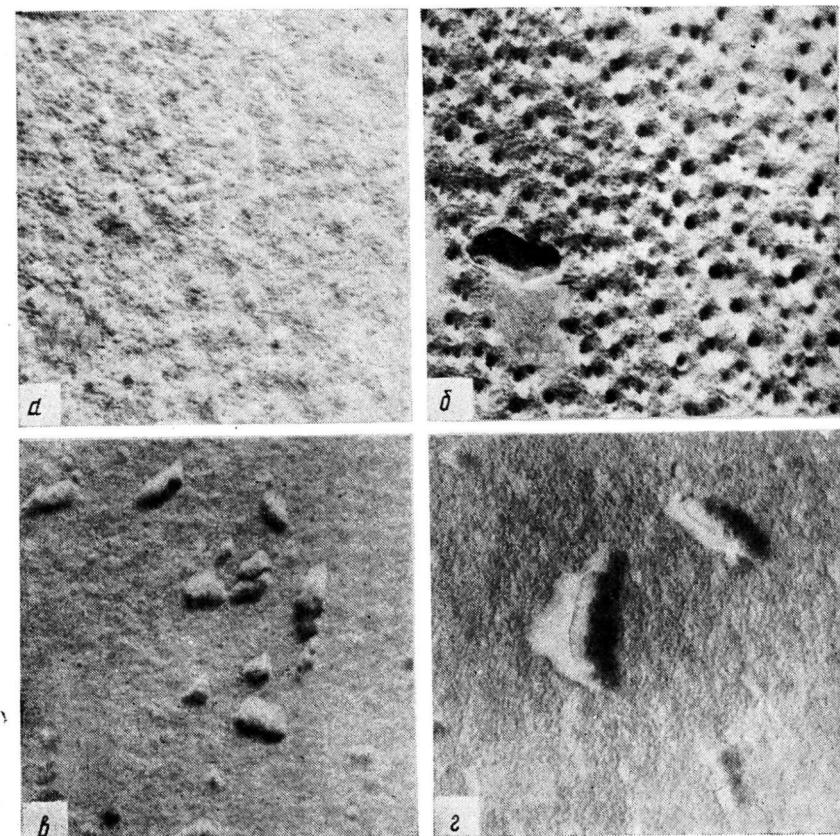


Рис. 2. Электронные микрофотографии немодифицированного эпоксидополимера (a) и эпоксиполимера, содержащего 30% МЭС (б), 30% МЭО (в) и 30% МЭК (г)

На всех кривых имеется излом в области состава 15–30% МЭЭ. Согласно работе [8], точку излома на концентрационной зависимости следует относить к пределу растворения МЭЭ в сетке отверженной ЭС. Очевидна корреляция данных по фазовому составу, полученных с помощью электронной микроскопии и из концентрационной зависимости T_c .

Сопоставление результатов, полученных на системах второй и третьей групп, показывает, что имеет место значительно большее растворение МЭЭ в случае его присутствия в отверждающейся системе, чем вне ее.

Экспериментальные данные могут быть объяснены в рамках классической теории Флори – Хаггинса. По уравнению (1) [9], вытекающему из выражения для химических потенциалов компонентов, была рассчитана зависимость параметра взаимодействия $\chi_{1,2}$ от температуры и степени сшивания. Одновременно по результатам электронной микроскопии был оценен $\chi_{1,2}$ для полностью сшитой эпоксидной матрицы, отверженной в присутствии модификаторов (МЭО). В этом случае принимали, что $X_2 \gg X_1$. Результаты расчетов представлены на рис. 4 и в табл. 2.

$$\chi_{1,2} = \frac{\ln(\varphi_1'/\varphi_1'') + \left(1 - \frac{X_1}{X}\right)(\varphi_2' - \varphi_2'')}{X_1[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]}, \quad (1)$$

где φ_1'/φ_1'' и φ_1''/φ_2'' — составы соответствующих фаз МЭЭ и ЭС; X_1 и X_2 — эффективные степени полимеризации МЭЭ и ЭС соответственно¹.

Из рис. 4 видно, что для всех изученных систем в исследованной области температур параметр $\chi_{1,2}$ линейно связан с обратной температурой. Экстраполируя зависимость $\chi_{1,2} = f(1/T)$ к критической величине $\chi_{1,2} = \chi_{\text{кр}}$,

¹ $X_i = V_i/V_0$, где V_i — мольный объем компонента; V_0 — мольный объем сегмента.

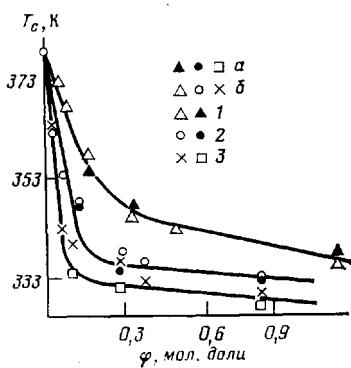


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования T_c от содержания модификатора ФМЭ: а - дилатометрические, б - термомеханические измерения; 1 - МЭЭК, 2 - МЭЭО и 3 - МЭЭС

Рис. 4. Температурная зависимость параметра взаимодействия $\chi_{1,2}$ в системах (ЭС+3% ТЭТА) - МЭЭС (1), (ЭС+3% ТЭТА) - МЭЭО (2), (ЭС+4% ТЭТА) - МЭЭО (3), (ЭС+3% ТЭТА) - МЭЭК (4), (ЭС+4% ТЭТА) - МЭЭК (5)

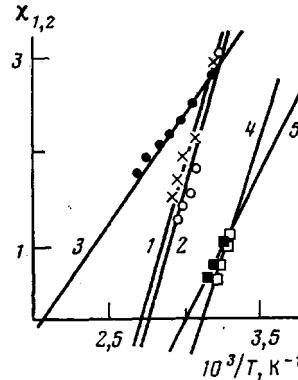


Рис. 4

численное значение которого оценивали по уравнению (2), находили ВКТР

$$\chi_k = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{X_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{X_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (2)$$

Рассчитанная таким образом T_k для МЭЭС и МЭЭК близка ВКТР, найденной экспериментально; для МЭЭО значение T_k выше экспериментального.

Температурная зависимость $\chi_{1,2}$ (рис. 4) была использована для определения энтропийной χ_s и энталпийной χ_h составляющих $\chi_{1,2}$, которые связаны уравнением (3) [10]

$$\chi_{1,2} = \chi_h + \chi_s = \frac{V_0(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} + \chi_s \quad (3)$$

Значение параметра растворимости δ_2 оценивали по тангенсу угла наклона прямых $\chi_{1,2} = f(1/T)$, χ_s - по отрезку, отсекаемому на оси ординат. При расчетах δ_2 использовали значения δ_i , приведенные в табл. 1. Наличие ВКТР и положительные значения χ_h свидетельствуют об эндотермическом характере процесса. Взаимная растворимость при этом может быть обусловлена только положительным изменением энтропии смешения, о чем свидетельствуют отрицательные значения χ_s .

Основные тенденции в изменении растворимости компонентов в системах второй и третьей групп связанны с изменением δ_1 , вызванным встраиванием молекул МЭ в сетчатую структуру ЭС, раскрытием эпоксидных циклов и ростом молекулярного веса ЭС в процессе полимеризации. Схематично этот процесс изображен на рис. 5. Области I и II (заштрихованная)

Таблица 2

Характеристика критического состояния систем

| Система | ВКТР, К | $\chi_{1,2}^{313}$ | χ_s | χ_h^{313} |
|----------------------|---------|--------------------|----------|----------------|
| (ЭС+3% ТЭТА) - МЭЭК | 318 | 1,03 | -17,81 | 18,84 |
| (ЭС+3% ТЭТА) - МЭЭО | 343 | 3,42 | -19,06 | 22,48 |
| (ЭС+3% ТЭТА) - МЭЭС | 353 | 3,22 | -17,05 | 20,27 |
| (ЭС+4% ТЭТА) - МЭЭК | 323 | 1,14 | -11,82 | 12,96 |
| (ЭС+4% ТЭТА) - МЭЭО | 389 | 3,16 | -3,23 | 6,39 |
| (ЭС+10% ТЭТА) - МЭЭО | - | 2,86 | - | - |

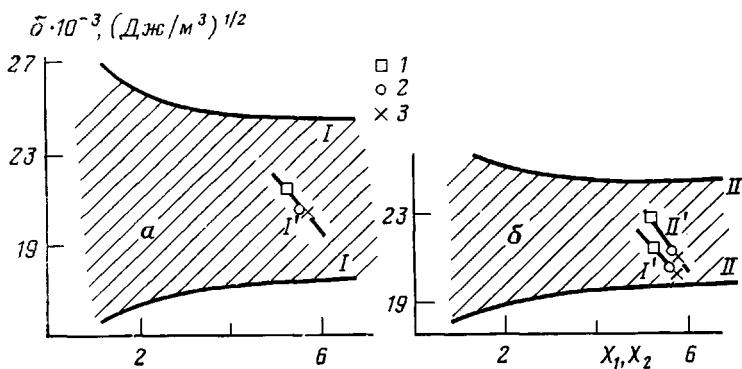


Рис. 5. Зависимость параметра растворимости δ от эффективной степени полимеризации X_1 и X_2 для неотверженной (а) и частично отверженной систем (б): I – ЭС; I' – МЭЭ; II – эпоксиполимер; II' – встроенные в матрицу МЭЭ. 1 – МЭЭК, 2 – МЭЭО и 3 – МЭЭС

соответствуют областям совместимости компонентов. Они рассчитаны по уравнению

$$\delta_{2K} = \delta_2 \pm \left\{ \frac{RT}{2V_0} \left[\left(\frac{1}{X_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{X_2} \right)^{1/2} \right] - \frac{RT}{V_0} \chi_s \right\}^{1/2} \quad (4)$$

Можно видеть, что для исходных систем фигуративные точки на прямой I' находятся в области совместимости компонентов. При полимеризации ЭС наблюдаются сужение и смещение области совместимости в направлении больших абсолютных значений параметров растворимости. В этом случае МЭЭС приближается к границе области совместимости. При встраивании МЭЭ в сетчатую структуру ЭС, т. е. при раскрытии его эпоксидной группы и замене ее на гидроксильную, растворение жирнокислотного «хвоста» должно несколько возрасти за счет изменения локального параметра растворения концевой группировки. Это находит свое отражение в том, что фигуративные точки смещаются в область больших δ (прямая II'). Следует добавить, что встраивание МЭЭ в сетку ЭС ограничивает его трансляционную подвижность, а следовательно, снижает вероятность соединения двух или более жирнокислотных фрагментов и их сегрегацию. Этот эффект, вероятно, также зависит от числа привитых молекул МЭЭ. В области химического растворения МЭЭ расстояние между жирнокислотными фрагментами составляет $\sim 2M_c$. Тем не менее можно предполагать, что молекулы МЭЭ при «зеренном» варианте построения структуры ЭС располагаются на поверхности зерен. Последнее оказывает существенное влияние на распределение плотности в различных точках матрицы. Следует отметить, что введение МЭЭ понижает разности плотности упаковки в зернах и межзеренном пространстве (рис. 2).

Таким образом показано, что при отверждении ЭС, модифицированных МЭЭ, молекулы МЭЭ частично встраиваются в сетчатую структуру ЭС, а частично выделяются в отдельную фазу. При этом распределение количества модификатора в фазах определяется его строением и ММ.

ЛИТЕРАТУРА

- Фокин Н. М., Емельянов Ю. В. Защитные покрытия в химической промышленности. М.: Химия, 1981, с. 113.
- Прилуцкая Н. В., Смехов В. М., Шустер С. В., Грибова Н. И., Степанова С. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 1, с. 31.
- Липсон Г. А., Арсланов В. В., Огарев В. А. В кн.: Достижения в области создания и применения клеев в промышленности. М.: 1983, с. 25.
- Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 135.
- Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Аздеев Н. Н., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 211.
- Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 551.

7. Кример Б. И., Панченко Е. В., Шишко Л. А., Николаева В. Н., Авераамов Ю. С. Лабораторный практикум по металлографии и физическим свойствам металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1966, с. 42.
8. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 163.
9. Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Р. Голда. М.: Химия, 1974, с. 13.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 286.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
21.III.1983

**COMPATIBILITY OF MONOEOPOXY ESTERS WITH EPOXIDE RESIN
ON VARIOUS STAGES OF CURING OF COMPOSITIONS**

*Lipson G. A., Chalykh A. Ye., Avdeev N. N., Matveev V. V.,
Arslanov V. V., Ogarev V. A.*

S u m m a r y

Compatibility of epoxide resin ED-20 with reactive modifiers – monoepoxy esters having various chemical structure, molecular mass and parameters of solubility on various stages of curing of systems has been studied by electronic microscopy and optical interferometry methods. In the process of curing the modifier molecules are shown to be partially incorporated into the network structure of epoxide resin and partially to be separated into the individual phase. The quantitative distribution of monoepoxy ester between phases depends on its structure and molecular mass.