

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVIII

1986

№ 4

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 539.2

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ БИФИЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Арсланов В. В., Лиссон Г. А., Чалых А. Е.,  
Огарев В. А.

Разработка принципов модификации сетчатых полимеров реакционноспособными соединениями во многом зависит от достоверности предсказания характера распределения модификатора в системе. Это подразумевает определение фазовой структуры, выяснение влияния иммобилизованного в матрице модификатора на топологическую структуру сетки и установление характера распределения модификатора между элементами микрогетерогенной структуры полимера.

В работе [1] показано, что при модификации системы эпоксидный олигомер — алифатический амин реакционноспособным олигомером бифильной природы —monoэпоксиэфиром жирной кислоты (ЭЭ) реализуется по крайней мере два типа структур, изображенных схематически на рис. 1 (a, б). В случае умеренных концентраций модификатора наблюдается растворение алифатических участков ЭЭ в сетке (рис. 1, a), а для больших концентраций — сегрегирование ЭЭ и макрофазное разделение системы (рис. 1, б). Эти схемы являются двумя крайними случаями, в которых не учитываются микрогетерогенность структуры сетчатого полимера и влияние на нее строения и размера углеводородной части модификатора.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в исследовании взаимосвязи между типом модификатора и характером его распределения в системе эпоксидный полимер — monoэпоксиэфир жирной кислоты.

Исследовали эпоксидные полимеры на основе олигомера ЭД-20 (ЭО) и monoэпоксиэфиров жирных кислот. Последние отличались строением и ММ жирнокислотных фрагментов. Использовали monoэпоксиэфиры каприловой (ЭК), олеиновой (ЭОЛ) и стеариновой (ЭСТ) кислот с эпоксидным числом 6,3% и  $M = 540, 680$  и 680 соответственно. Кислотное число ЭК составляло 0,2, а двух других соединений 0,3 мг КОН/г. Отверждение композиций осуществляли эквивалентным количеством триэтилентетрагамина (ТЭТА) в течение 3 ч при 373 К. С целью изучения морфологических особенностей структуры модифицированных эпоксиполимеров был использован метод электронной микроскопии. Образцы предварительно подвергали травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда, а затем структуру образцов исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик на микроскопе EM-301. Температуру стеклования определяли дилатометрическим и термомеханическим методами. Деформационно-прочностные испытания проводили на универсальной установке для статических испытаний «Инстрон-1121», при скорости движения зажимов 10 мм/мин.

При исследовании совместимости ЭЭ с эпоксидным олигомером на начальных этапах отверждения композиций (интерференционный микрометод) было показано [1], что для частично отверженных композиций совместимость ЭК выше, чем для ЭОЛ и ЭСТ. Например, ВКТС системы ЭК — (ЭО+3% ТЭТА) составляла 318 К, в то время как ВКТС в системах с ЭОЛ — 343, с ЭСТ — 353 К.

Для отверженных систем путем анализа электронно-микроскопических снимков с применением точечного метода Глаголева было установ-

лено распределение модификатора между матрицей и фазой. В системах, содержащих 30% ЭЭ, доля частиц дисперсной фазы для ЭК, ЭОЛ и ЭСТ составляла 5, 13 и 14% соответственно. Следовательно, и на заключительном этапе отверждения совместимость ЭК остается выше. Интерпретация результатов с точки зрения существования структур *a* и *b* (рис. 1) позволяет оценить долю ЭЭ, встроившегося в матрицу эпоксидного полимера. Это количество составляет для ЭК, ЭОЛ и ЭСТ 25, 17 и 16% соответственно. Пределевые значения, соответствующие образованию растворов

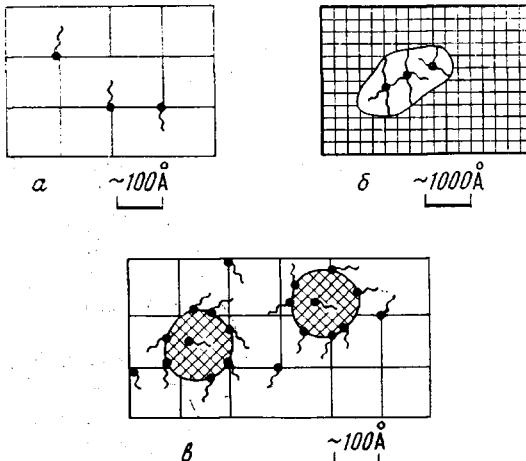


Рис. 1

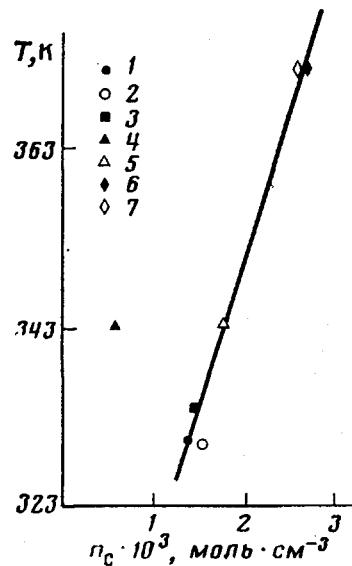


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости температуры стеклования  $T_c$  от плотности спшивки полимера  $n_c$  для систем с ЭСТ (1, 2), ЭОЛ (3), ЭК (4, 5) и ЭС (6, 7). Точки 1, 3, 4 и 6 рассчитаны теоретически (уравнение (1)), 2, 5 и 7 — по равновесному модулю высокомодульности (уравнение (2))

ЭЭ в эпоксидно-эпоксиэфирном полимере, совпадают с точками излома на концентрационных зависимостях температур стеклования [1].

Учитывая полученные данные, можно ожидать, что ЭК будет давать наибольший пластифицирующий эффект. Это связано не только с тем, что его концентрация в матрице выше, чем других ЭЭ, но и с тем, что ЭК, являясь, как и другие ЭЭ, обрывателем цепи, ввиду своей повышенной совместимости делает это значительно чаще. В итоге для системы, содержащей короткоцепочечный модификатор, должны уменьшаться модуль, температура стеклования и другие показатели, связанные с плотностью спшивки матрицы  $n_c$ .

Однако зависимость эффективного модуля  $E_e$  от концентрации ЭЭ  $c_{\text{ЭЭ}}$  в композиции, противоречит таким выводам: величина  $E_e$  композиций с ЭК почти в 2 раза превосходит  $E_e$  композиций с ЭОЛ и ЭСТ. Последнее свидетельствует о значительно более высокой жесткости и густоте спшивки системы с ЭК по сравнению с двумя другими, имеющими близкие значения  $E_e$  во всей изучаемой области изменения  $c_{\text{ЭЭ}}$ .

Следовательно, с позиций структур *a* и *b* (рис. 1) не представляется возможным описать поведение систем, содержащих различные по своему

строению и размеру углеводородные участки бифильных молекул модификаторов. Очевидно, объяснение следует искать в неоднородности структурной организации сеток эпоксидополимеров, т. е. в существовании микрогетерогенной структуры [2], которая, по нашему мнению, может оказывать существенное влияние на характер распределения модификатора в матрице. В свою очередь тип модификатора должен влиять на процессы формирования как топологической, так и микрогетерогенной структуры композиции.

На основании результатов, представленных выше, можно заключить, что из 25% ЭК, совместимых с эпоксидным полимером, в сетку встраивается значительно меньшее количество модификатора. Эти выводы подтверждаются также данными рис. 2, на котором приведены зависимости температуры стеклования от  $n_c$  для трех модифицированных и немодифицированной композиции. Для систем, содержащих 30% ЭЭ, теоретическую плотность сшивки  $n_c^t$  рассчитывали по уравнению [3]

$$n_c^t = \frac{3[T\text{ETA}] - ([\text{ЭЭ}]_0 - [\text{ЭЭ}]_\phi)}{m_{\text{ЭЭ}} + m_{\text{ЭО}} + m_{\text{TETA}}} d, \quad (1)$$

где  $[T\text{ETA}]$  — количество молей аминного отвердителя;  $[\text{ЭЭ}]_0$  и  $[\text{ЭЭ}]_\phi$  — число молей модификатора, введенного в композицию и выделившегося в виде фазы после отверждения соответственно;  $m_{\text{ЭЭ}}$ ,  $m_{\text{ЭО}}$ ,  $m_{\text{TETA}}$  — навески соответствующих соединений;  $d$  — плотность композиции.

Из рис. 2 видно, что величина  $n_c^t = 0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> для системы ЭО — ЭК существенно отличается от значения  $1,75 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>, соответствующего линейной зависимости  $T_c - n_c$  [4]. Эта линейная зависимость для исследованных систем была воспроизведена независимым методом: значения  $n_c$  рассчитывали по уравнению (2) из данных по равновесному модулю высокоэластичности для трех композиций с величиной фронт-фактора, равной 0,85 [5]

$$n_c = \frac{3E_\infty}{vRT}, \quad (2)$$

где  $E_\infty$  — равновесный модуль высокоэластичности,  $v$  — фронт-фактор,  $T$  — температура.

Результаты расчета также представлены на рис. 2. Близость величин  $n_c$ , полученных двумя способами, свидетельствует о том, что практически весь ЭСТ, оставшийся в матрице, взаимодействует с ней химически. Это подтверждается также высоким процентом гель-фракции, составляющим с учетом фазы модификатора 96%. В случае системы с ЭК более чем трехкратное отклонение величины  $n_c$  от экспериментальной подтверждает вывод о том, что в формировании сетки участвует значительно меньшее количество ЭК. Обратный расчет, выполненный по уравнению (1), приводит к реальной величине (5%) количества ЭК, встроенного в матрицу. С учетом того, что еще 5% ЭК выделяется в фазу, встает задача определения местоположения оставшихся 20% ЭК в композиции.

Если исходить из представлений о зернистой структуре отверженных композиций, что достаточно наглядно демонстрирует рис. 3, можно прийти к следующим выводам: в межзеренном пространстве избыток модификатора отсутствует (данные по  $n_c$ ,  $E_\infty$ ,  $E_\infty$ ); распределение 20% ЭК в зернах привело бы к существенному уменьшению плотности сшивки в них, что противоречит известным фактам [2, 6] о более высокой плотности сшивки зерен по сравнению с межзеренным пространством.

Можно предположить, что «потерянное» количество ЭК концентрируется в переходной области между зерном и межзеренным пространством. Расчет, проведенный в соответствии с работой [7], свидетельствует о возможности распределения 20% (из 30) модификатора в виде тонкого слоя по поверхности частиц размером от  $\sim 100$  до нескольких сотен Å.

Косвенным подтверждением различного характера распределения модификаторов, содержащих различные по длине углеводородные радикалы, является разница морфологических картин этих композиций. Так, из рис. 3 видно, что для композиций с ЭК зерна имеют четкие границы, причем их размер составляет  $\sim 200$  Å. В то же время для других композиций зернистый характер выражен слабо, размер зерна составляет  $\sim 600$  Å. Если в качестве характеристики зерен, выявляемой при травлении, воспользоваться высотой зерна  $h$ , которая, согласно работе [8], определяет

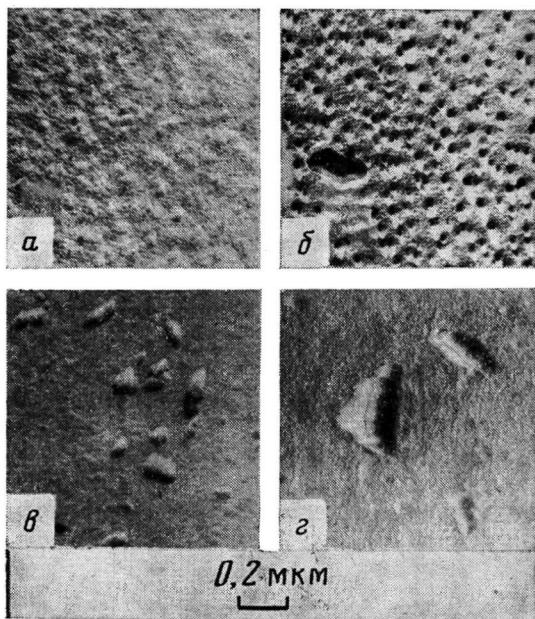


Рис. 3. Электронные микрофотографии эпоксидных полимеров немодифицированного (а) и содержащих 30% ЭК (б), ЭОЛ (в) и ЭСТ (г)

разность локальных скоростей травления в зерне и в межзеренном пространстве, можно полагать, что для системы эпоксидная смола — ЭК  $h$  в 2–3 раза больше. Это означает, что, несмотря на значительную длину углеводородных радикалов ЭОЛ и ЭСТ, они более равномерно распределены в матрице, по сравнению с короткоцепочечным ЭК.

Из сопоставления скорости травления ПЭ, моделирующего до некоторой степени алифатические радикалы ЭЭ, со скоростью травления ЭС (0,212 и 0,05 мг/см<sup>2</sup>·мин соответственно) можно заключить, что для системы ЭС — ЭК наблюдается морфологическая неоднородность, обусловленная концентрированием модификатора вблизи зерен. В соответствии с этими представлениями на рис. 1, в изображена схема распределения ЭК между структурными элементами матрицы эпоксиполимера. Отметим, что этот модификатор находится в связанном состоянии, о чем свидетельствует низкий процент золь-фракции композиций (3%).

Эти эффекты проявляются также в мутности пленок, изготовленных из композиции с ЭК, которая сохраняется и после выдержки образцов в аппарате Сокслета (ацетон). Опалесценция не связана с наличием фазы, так как ее почти в 3 раза меньше, чем в остальных композициях, а пленки последних прозрачны, и их структура однороднее не только по сравнению с композицией с ЭК, но и с исходной немодифицированной композицией (рис. 3).

Таким образом, различия в длине углеводородного радикала модифи-

катора обусловливают значительные отличия в структуре и свойствах композиций (влияние двойной связи, приводящее к более тонким эффектам, здесь не рассматривается), причины которых могут иметь либо коллоидно-химическую, либо термокинетическую природу.

Очевидно, что основу коллоидно-химических причин, ответственных за различия морфологии композиций, включающих бифильные молекулы различной полярности, составляет наличие переходной зоны между зернами и межзеренным пространством, свойства которой оказываются весьма чувствительными к гидрофильно-липофильному балансу молекул модификатора. Можно предположить, что этот баланс для молекул ЭК способствует их концентрированию в этой области, закрепляя морфологическую картину полимера.

Интерпретация полученных результатов может быть дана в рамках термокинетического подхода.

На рис. 4 приведены данные об изменении коэффициентов диффузии  $D$  и растворимости ЭЭ при отверждении исследуемых систем. Можно видеть, что степень конверсии  $\alpha$  существенно влияет на диффузионные характеристики:  $D$  при  $\alpha = 40-45\%$  составляет  $10^{-7}-10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , тогда как величина  $D$  для  $\alpha > 50\%$  принимает значения  $10^{-8}-10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ . Анализ полученных результатов также показывает, что в зависимости от степени совместимости компонентов на начальных стадиях нарушение устойчивости раствора ЭО — ЭЭ происходит при различных степенях химического превращения: для систем с ЭОЛ и ЭСТ при  $\alpha \sim 40-45\%$ , а для системы с ЭК этого следует ожидать при  $\alpha \sim 65\%$ . Таким образом, рассмотренные нами системы находятся при отверждении в различных физических состояниях. Для первых двух фазовый распад начинается, когда они находятся в вязкотекучем состоянии. Это обеспечивает высокую скорость процессов массообмена и нуклеационный механизм роста, приводящий к равномерному распределению модификатора в матрице и его быстрой сегрегации в отдельную фазу.

Иначе обстоит дело для системы с ЭК, которая до высоких значений  $\alpha$  находится в однофазном состоянии. На этом этапе неоднородность может возникать лишь вследствие образования микрогеликов, содержащих молекулы модификатора, когда резко падает скорость диффузии и нарастает вязкость. Это приводит к тому, что лишь малая часть ЭК успевает выделяться, в системе возрастает пересыщение и она переходит в область спинодального распада. Для его реализации достаточны те незначительные флуктуации концентрации, которые возникают при образовании микрогеликов. Дальнейшее увеличение флуктуации состава благодаря потоку против градиента концентрации может осуществляться только за счет ЭК, который еще обладает достаточной для этого подвижностью. Последний процесс и приводит к сегрегации короткоцепочечного модификатора в переходной зоне между зерном и межзеренным пространством.

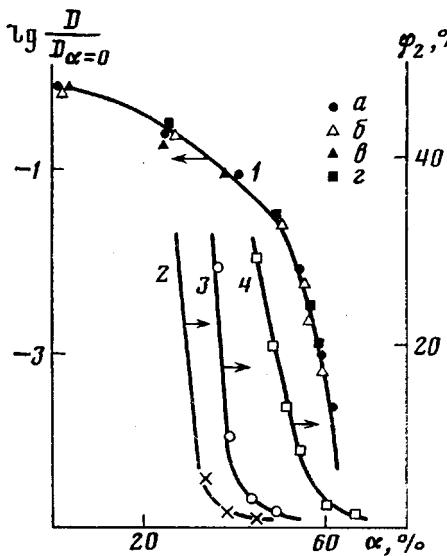


Рис. 4. Зависимость приведенных коэффициентов диффузии модификаторов (1), (2), растворимости  $\phi$  ЭСТ (3), ЭОЛ (4), ЭК (5) от степени конверсии  $\alpha$  эпоксидного олигомера. Данные приведены для 373 К:  $a$  — олигобутадиен,  $b$  — дигидропифталат,  $v$  — циклогексанон,  $z$  — метафенилендиамин

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лиссон Г. А., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1862.
2. Старцев В. М., Чалых А. Е., Ненахов С. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 836.
3. Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1958.
4. Nielson L. E. J. Macromolec. Sci. C, 1969, № 1, p. 69.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 247 с.
6. Mijovic J., Tsay L. Polymer, 1981, v. 22, № 7, p. 902.
7. Козлов П. В., Панков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
8. Петрова И. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1973. 20 с.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
1.IV.1985

УДК 541.(64+126)

## О СВЯЗИ КИСЛОРОДНЫХ ИНДЕКСОВ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СКОРОСТЯМИ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Жубанов Б. А., Гибов К. М., Жубанов Т. Б.

В настоящее время для оценки горючести полимеров наиболее распространен метод «кислородного индекса» (КИ), показывающий, при какой минимальной концентрации кислорода в азоткислородной атмосфере может гореть материал. Было обнаружено, что с повышением начальной температуры образца (или температуры окружающей среды) значение КИ снижается. Этим обусловлено появление нового термина «температурный индекс», определяющего минимальную начальную температуру горения полимера в воздушной атмосфере [1]. Существование таких предельных условий остается невыясненным. В связи с этим были изучены процессы горения некоторых полимеров в условиях, соответствующих значениям КИ.

Использовали промышленные образцы ПММА, ПС и ПОМ, представлявшие собой цилиндрические стержни диаметром 10 и длиной 50 мм. В ряде случаев в центр образцов внедряли хромель-алюмелевые термопары с диаметром 50 мкм, с помощью которых измеряли температурные профили при горении полимеров. Для измерения тепловых потоков использовали трубчатые образцы ПММА с внешним диаметром 10 и внутренним 3,2 мм. Экспериментально было определено, что КИ и скорости горения таких образцов не отличаются от сплошных.

Опыты проводили на установке, схематически изображенной на рис. 1. Образец полимера 1 помешали в трубку 2, сквозь которую пропускали термопару, подсоединенную к потенциометру. Начальную температуру образца задавали с помощью системы нагревания 3 с точностью  $\pm 5^\circ$ . Термостат, используемый для нагревания полимера, был теплоизолирован с внешней стороны, что практически не сказывалось на температуре газовой среды. Образец зажигали с верхнего торца нагретой никромовой проволокой. Над поверхностью полимера пропускали луч гелийнеонового лазера ЛГ-78, падавший на фотодиод, включенный в одно из плеч мостовой схемы. По мере прогорания образца освещенная часть фотодиода увеличивалась, и включался реверсивный двигатель, который через систему блоков выдвигал трубку, а вместе с ней и полимер до перекрывания светового луча. Продви-