

УДК 541.64:536.7

**ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИБЛОЧНЫХ СЕТОК
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО И ДИЕНОВОГО КОМПОНЕНТА
ПРИ ВАРИАЦИИ СОСТАВА**

Шилов В. В., Оранская Е. И., Гомза Ю. П., Кочетов Д. П.,
Липатов Ю. С.

Методом малоугловой рентгенографии изучена зависимость микрофазовой структуры полиблочных сеток на основе эпоксидного и диено-вого компонентов от состава исходной реагирующей смеси. Показано, что вариация состава исходной системы приводит к изменению размерных характеристик и степени сегрегации компонентов полиблочной сетки и переходу от квазилингридической микрофазовой структуры, характерной для полимера эквимольного состава, к квазиламеллярной при двойном избытке эпоксидных групп над гидразидными.

Полиблочные сетчатые полимеры относятся к гибридным связующим, которые в широком смысле представляют многокомпонентные полимерные материалы с собственной высокоразвитой гетерогенностью [1]. Их гетерогенность обусловлена микрофазовым разделением блоков различной химической природы [2–4]. Было установлено, что развитие процессов микрофазового разделения при формировании сетчатой структуры подобных систем начинается с малых по интенсивности флуктуаций состава, т. е. подчиняется закономерностям спинодального распада [5]. При этом топологические ограничения взаимодиффузии блоков различной природы приводят к тому, что процесс разделения фаз остается незавершенным [6, 7]. В результате этого формируются неравновесные системы с диффузными микрообластями фазового разделения, являющиеся системами фейзонного типа [6–8].

Взаимосвязь степени завершенности фазового разделения с процессами развития пространственной сетки химических связей в эпоксидиеновых полимерах достаточно подробно изучена. Однако зависимость микрофазовой структуры от состава исходной реагирующей смеси до настоящего времени практически не рассматривалась. Для установления соответствующих аспектов фазовой организации полиблочных сетчатых полимеров были выбраны системы на основе олигоизопрендигидразида $M=3100$ и эпоксидного олигомера ЭД-20.

Отверждение исходных смесей разного состава проводили при 110° , т. е. в одноФазной области фазовой диаграммы системы разорванных блоков. При этом изучены системы четырех составов, соответствующие отношениям гидразидных и эпоксидных групп, равным $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2.5}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{4}$ (образцы I–IV соответственно). В табл. 1

Таблица 1

Макроскопические характеристики исследуемых полимеров

Образец, №	Соотношение гидразидных и эпоксидных групп	ρ_g	$\rho_{ж}$	$\Phi_{ж}^0$	ψ
		г·моль/см ³			
I	$\frac{1}{2}$	0,5102	0,6327	0,197	—
II	$\frac{1}{2.5}$	0,5102	0,6327	0,238	0,24
III	$\frac{1}{3}$	0,5102	0,6327	0,277	0,40
IV	$\frac{1}{4}$	0,5102	0,6327	0,348	0,80

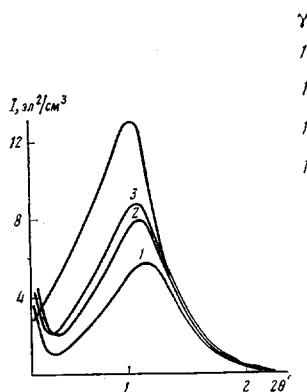


Рис. 1

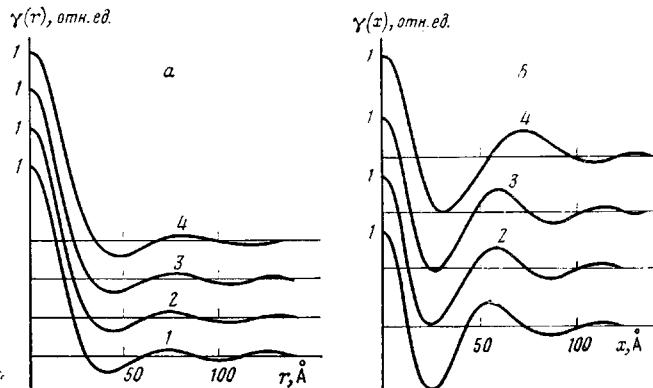


Рис. 2

Рис. 1. Абсолютные значения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния образцов сетчатых полимеров I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Рис. 2. Трехмерные (а) и одномерные функции корреляции (б) для образцов I (1), II (2), III (3) и IV (4)

приведены необходимые для последующих расчетов значения электронных плотностей изопренового и эпоксидного компонентов, ρ_r и ρ_{jk} , соответственно, объемные доли жесткоцепочечного компонента в образце, φ_{jk}^0 , рассчитанные из химического строения компонентов, а также относительное превышение содержания жесткоцепочечного компонента, ψ , над эквимольным составом, $\varphi_{jk,0}=0,197$, $\psi=\Delta\varphi_{jk}/\varphi_{jk,0}$ ($\Delta\varphi_{jk}=\varphi_{jk}-\varphi_{jk,0}$).

Структурные исследования проводили на малоугловом дифрактометре КРМ-І со щелевой коллимацией рентгеновского пучка. При этом использовали излучение медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке. Обработку результатов малоугловых экспериментов проводили по программе FFSAXS [9]. Для приведения интенсивности рассеяния к абсолютным единицам использовали калибровочный образец Liporeu, предоставленный проф. Кратки [10].

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследуемыми образцами. Предварительно эти кривые были приведены к абсолютным единицам, исправлены на коллимационную ошибку и флуктуационный вклад в малоугловое рассеяние [11]. На каждой из кривых рис. 1, соответствующих различным составам исходных систем можно отметить наличие одного интерференционного максимума. Интенсивность данного максимума возрастает по мере увеличения содержания эпоксидного олигомера. При этом происходит сдвиг максимума в сторону меньших углов рассеяния.

На рис. 2, а приведены трехмерные функции корреляции $\gamma(r)$, а на рис. 2, б одномерные функции корреляции $\gamma(x)$. Трехмерные функции корреляции, как известно [12], определяют коррелированность микрообластей, плотность которых выше или ниже среднего значения при сферической симметричности ближнего окружения данных микрообластей. Одномерные функции корреляции, в отличие от этого, применимы к описанию систем, в которых локальное окружение микрообластей имеет одномерный порядок.

Из рис. 2, а следует, что функции $\gamma(r)$ характеризуются быстрым спадом по мере увеличения радиального расстояния от 0 до 30 Å и дальнейшими затухающими осцилляциями, максимумы которых сдвигаются в область больших радиальных расстояний при переходе от систем с малым содержанием эпоксидного компонента к системам с большим его содержанием. Качественно такое же поведение характерно и для функций $\gamma(x)$. Однако в последнем случае интервал уменьшения этих функций от 1 до 0 ограничен 15 Å, а осцилляции относительно оси расстояний являются более выраженными.

На основании экспериментальных кривых малоуглового рассеяния и функций корреляции были определены следующие характеристики исследуемых систем: брэгговский период макрорешетки d положения первых максимумов функций $\gamma(r)$ и $\gamma(x)$ — r_{\max} и x_{\max} соответственно. Эти ре-

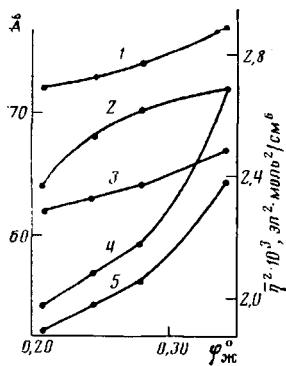


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость радиального расстояния $r_{\text{макс}}$ трехмерной корреляционной функции $\gamma(r)$ (1), экспериментального значения брэговского периода d (2), теоретического значения брэговского периода $d_{\text{теор}}$ (3), радиального расстояния x одномерной корреляционной функции $\gamma(x)$ (4) и экспериментального значения среднего квадрата флюктуаций электронной плотности \bar{q}^2 (5) от содержания жесткоцепного компонента φ_{EK}^0 в исследуемых полимерах

Рис. 4. Возможные модели упаковки жесткоцепных блоков в системах, подобных исследуемым: а – система сложенных на себя цепей, б – система длинных стержней

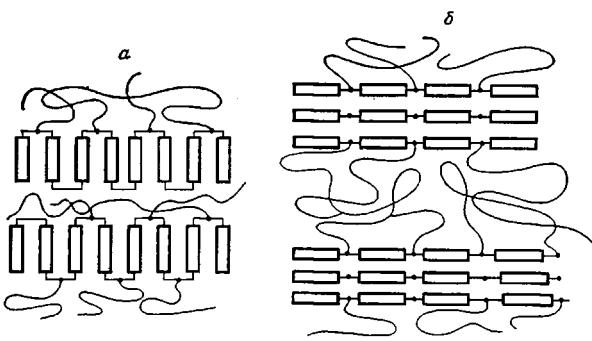


Рис. 4

зультаты в зависимости от состава систем приведены на рис. 3. Как видно, величина d возрастает с увеличением доли эпоксидного компонента. Однако это возрастание не превышает 10%. Величина $x_{\text{макс}}$ в исследуемом интервале составов увеличивается более чем на 30%. При этом основная доля прироста (>20%) соответствует переходу от сетки с соотношением гидразидных и эпоксидных групп, равным $1/3$, к сетке с соотношением групп, равным $1/4$. Экспериментальные значения среднего квадрата флюктуаций электронной плотности \bar{q}^2 также приведены на рис. 3. Видно, что при увеличении содержания эпоксидного компонента происходит монотонное возрастание величин \bar{q}^2 .

Для сопоставимого рассмотрения результатов анализа функций интенсивности и функций корреляции обратимся к взаимосвязи размерных характеристик микрообластей фазового разделения с особенностями молекулярной структуры эпоксидиеновых сеток, которая является не тривиальной. Очевидно, на молекулярном уровне сетчатые полимеры рассматриваемого типа могут быть представлены в виде бездефектной сетки химических связей только при эквимольном соотношении компонентов в отверждающейся смеси. При увеличении количества эпоксидного компонента в последовательности эпоксидных блоков появляются свободные концы жестких фрагментов.

Как известно, в результате протекания реакции полиприсоединения происходит микрофазовое разделение компонентов [4]. При этом проявление наблюдаемой периодичности гетерогенной структуры можно объяснить в рамках ряда альтернативных вариантов упаковки жесткоцепных фрагментов. В частности, периодичность может возникать за счет образования сложенных на себя цепей, упакованных в ламели. В этом случае (рис. 4, а) периодичность гетерогенной структуры достигается, как в обычных гибкоцепных блок-сополимерах, вследствие чередования соответственных ламеллярных агрегатов. С другой стороны, жесткие фрагменты могут образовывать систему длинных стержней, соединенных гибкими диеновыми цепями (рис. 4, б).

Для структур первого типа величина периода контролируется длиной жестких и гибких фрагментов, поэтому при изменении состава указанная характеристика не должна существенно изменяться. Однако экспериментальные данные противоречат этому: большой период монотонно возрастает с увеличением доли эпоксидного олигомера. Очевидно, более логичное объяснение наблюдаемой концентрационной зависимости d может дать модель гетерогенной структуры, изображенной на рис. 4, б. В этом случае

расстояние между агрегатами контролируется расстоянием между концами гибких цепей, но в зависимости от состава исходной смеси возможно образование «сноповидных» жесткоцепных областей различного сечения, т. е. при возрастании доли жесткоцепного компонента должно наблюдаться найденное в эксперименте монотонное возрастание периодичности надмолекулярной структуры.

При избытке эпоксидного компонента в исходной реакционной смеси наличие непрореагировавших эпоксидных групп должно приводить к уменьшению длины жестких цепей по сравнению с полимером эквимольного состава, т. е. к изменению, а именно уменьшению, анизодиаметричности жесткоцепных микрообластей, являющейся отражением анизодиаметричности молекулярных субъединиц эпоксидной составляющей. Анизодиаметричные микрообласти гетерогенности могут рассматриваться как сильно вытянутые эллипсоиды вращения, переходящие в пределе в цилиндры [3], для которых вероятность их перекрывания и формирования слоевых структур возрастает с уменьшением анизодиаметричности субъединиц эпоксидной составляющей.

Для идентификации различных форм гетерогенной структуры исследуемых эпоксидиеновых сеток, рассмотрим, каким параметрам макрорешеток могут соответствовать расстояния, соответствующие первым максимумам кривых корреляции r_{\max} и x_{\max} . В тех случаях, когда гетерогенная структура имеет ламелярно-слоистый характер, межплоскостное расстояние d соответствует периодичности расположения ламелей и должно совпадать с расстоянием, равным положению первого максимума функции $\gamma(x)$. Сопоставление данных, представленных на рис. 3, показывает, что такое совпадение наблюдается только для сетчатого полимера, отверженного при максимальном избытке эпоксидного олигомера. Поскольку в этом полимере содержание жесткоцепных микрообластей также наибольшее, весьма вероятно, что для него характерна морфология ламелярного типа с чередованием слоев, обогащенных гибкоцепным и жесткоцепным компонентами.

Для гетерогенных структур с микрообластями цилиндрического типа описание с помощью одномерных корреляционных функций является неправомочным. Очевидно, поэтому положение максимумов функций $\gamma(x)$ для сетчатых полимеров с эквимольным и близким к нему соотношением гидразидных и эпоксидных групп не согласуется с величинами межплоскостных расстояний. В то же время цилиндрические микрообласти в объеме гибкоцепной матрицы скорее всего располагаются таким образом, что их сечения в ближайшем окружении образуют гексагональную упаковку. На основании величин r_{\max} нами были рассчитаны межплоскостные расстояния макрорешетки $d_{\text{теор}}$. Результаты такого расчета также приведены на рис. 3. Наилучшее согласие с экспериментальной величиной наблюдается для образца, соответствующего эквимольному составу исходной смеси олигомеров. Таким образом, полученные данные можно трактовать как результат того, что при соотношении гидразидных и эпоксидных групп, равном $\frac{1}{2}$, формируется гетерогенная структура, представляющая массив приблизительно цилиндрических гексагонально упакованных микрообластей, а при соотношении этих групп, равном $\frac{1}{4}$ — массив чередующихся ламелей с преимущественным содержанием гибкоцепного и жесткоцепного компонента. При соотношениях гидразидных и эпоксидных групп, равных $\frac{1}{2,5}$ и $\frac{1}{3}$, очевидно, формируются гетерогенные структуры промежуточного типа, например, цилиндры эллиптического сечения и т. д.

Известно, что последовательная обработка функций корреляции с целью нахождения размеров и состава микрообластей гетерогенной структуры, возможна только в случае одномерной упорядоченности ламелярного типа [13], что в нашем случае соответствует полимеру с соотношением гидразидных и эпоксидных групп, равном $\frac{1}{4}$. Исходными данными для таких расчетов являются абсолютные значения высоты нулевого максимума Q ненормированной одномерной функции корреляции, что представляет собой произведение $\gamma(x)\eta^2$ и глубины первого минимума этой функции A , представляющей произведение соответствующей величины для $\gamma(x)$

и $\overline{\eta^2}$. Первая из указанных характеристик фактически соответствует величине среднего квадрата флюктуаций электронной плотности $\overline{\eta^2}$. Соотношение $\Phi_{jk}' = A/(A+Q)$ дает экспериментальную величину объемной доли микрообластей гетерогенности. Очевидно, в настоящем случае — это микрообласти с преимущественным содержанием эпоксидного компонента. Найденная величина Φ_{jk}' приведена в табл. 2. Сопоставление величин Φ_{jk}^0 и Φ_{jk}' показывает, что объемная доля микрообластей жесткоцепного компонента превышает содержание последнего в системе на $\sim 10\%$. Это можно связать с тем обстоятельством, что в состав жесткоцепных микрообластей входят диеновые блоки. Для рассматриваемого случая квазиламеллярной структуры можно установить соотношения, связывающие электронные плотности жесткоцепных ρ_{jk}' и гибкоцепных ρ_g' микрообластей с величинами Φ_{jk}^0 , Φ_{jk}' и с объемной долей эпоксидного компонента, приходящейся только на жесткоцепные микрообласти Φ_{jk} . При этом разность электронных плотностей гибко- и жесткоцепных областей $\Delta\rho$ находится из выражения

$$\Delta\rho = \rho_{jk}' - \rho_g' = \sqrt{\overline{\eta^2}/\Phi_{jk}'(1-\Phi_{jk}')},$$

а для ρ_{jk}' и ρ_g' справедливо

$$\begin{aligned}\rho_{jk}' &= \rho_{jk} \left(1 - \frac{\Phi_{jk}' - \Phi_{jk}}{\Phi_{jk}'} \right) + \rho_g \left(\frac{\Phi_{jk}' - \Phi_{jk}}{\Phi_{jk}'} \right), \\ \rho_g' &= \rho_g \left(1 - \frac{\Phi_{jk}^0 - \Phi_{jk}}{1 - \Phi_{jk}'} \right) + \rho_{jk} \frac{\Phi_{jk}^0 - \Phi_{jk}}{1 - \Phi_{jk}'}\end{aligned}$$

и

$$\Phi_{jk} = \Phi_{jk}' + \Phi_{jk}^0 \Phi_{jk}' - \Phi_{jk}'^2 + [\Delta\rho - (\rho_{jk} - \rho_g)] \Phi_{jk}' (1 - \Phi_{jk}') / (\rho_{jk} - \rho_g)$$

Величины

$$\Phi_{jk,jk} = 1 - \frac{\Phi_{jk}' - \Phi_{jk}}{\Phi_{jk}'}, \quad \Phi_{jk,g} = \frac{\Phi_{jk}^0 - \Phi_{jk}}{1 - \Phi_{jk}'}$$

определяют доли жесткоцепного компонента в жесткоцепных и гибкоцепных областях соответственно. Все рассмотренные величины для сетчатого полимера с соотношением гидразидных и эпоксидных групп, равным $1/4$, приведены в табл. 2. Как видно, жесткоцепные микрообласти более чем на 90% состоят из эпоксидных цепей, в то время как содержание эпоксидных блоков в гибкоцепной матрице не превышает 10%.

Таким образом, вариация состава исходной системы, состоящей из олигопропиленгидразидных и эпоксидных олигомеров, сопровождается изменением размерных характеристик и степени сегрегации компонентов формирующейся микрофазовой структуры полиблочной сетки, а также переходом при двойном избытке эпоксидных групп над гидразидными от квазицилиндрической структуры, характерной для эквимольного состава к квазиламеллярной. Последняя система представляет чередование гибко- и жесткоцепных ламелей, содержащих незначительное количество «растворенных» блоков иной природы. Учитывая, что системы такого рода находятся далеко внутри бинодалей фазовой диаграммы, соответствующие микрообласти необходимо рассматривать как следствие химической закалки системы [14] в результате ограниченной подвижности блоков за счет формирования пространственной сетки химических связей при фазовом разделении в реагирующей системе.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения модельных характеристик сетчатого полимера с соотношением гидразидных и эпоксидных групп, равным $1/4$

Φ_{jk}'	Φ_{jk}			$\Delta\rho$	$\Phi_{jk,jk}$	$\Phi_{jk,g}$
		ρ_g'	ρ_{jk}'			
е·моль/см ²						
0,316	0,295	0,5197	0,6245	0,1051	0,933	0,077

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Механика композит. материалов, 1983, № 5, с. 771.
2. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Кочетов Д. П., Грищенко В. К. Докл. АН УССР Б, 1981, № 7, с. 50.
3. Шилов В. В., Липатов Ю. С., Богданович В. А., Кочетов Д. П., Грищенко В. К. Высокомолек. соед. А. 1983, т. 25, № 5, с. 921.
4. Шилов В. В., Гомза Ю. П., Коверник Г. П., Кочетов Д. П., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 4, с. 913.
5. Cahn I. W. Frans. Metallurg. Soc. AIME, 1968, v. 242, № 2, p. 166.
6. Шилов В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1983. 39 с.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Композиц. полимер. материалы, 1981, № 11, с. 55.
8. Шилов В. В. В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Химия, 1981, т. 2, с. 192.
9. Vonk C. G. FFSAXS Program for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data. Gelleen: DSM, 1975. 83 р.
10. Kratky O., Pilz I., Schmidt P. I. J. Colloid and Interface Sci., 1966, v. 21, № 1, p. 24.
11. Vonk C. G. J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 340.
12. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
13. Strobl G. R., Schneider M. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1343.
14. Binder K. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, № 10, p. 2126.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28.V.1985

CHANGE OF THE PHASE STRUCTURE OF POLYBLOCK NETWORKS [ON THE BASIS OF EPOXIDE AND DIENE COMPONENTS WITH VARIATION OF THE COMPOSITION]

Shilov V. V., Oranskaya Ye. I., Gomza Yu. P., Kochetov D. P.,
Lipatov Yu. S.

Summary

The dependence of microphase structure of polyblock networks on the basis of epoxide and diene components on the composition of initial mixture has been studied by small-angle X-ray analysis. The variation of the composition of the initial system is shown to result in the change of dimensions and degree of segregation of components of the polyblock network and in the transition from the quasicilindric microphase structure characteristic for the polymer of equimolar composition to the quasilamellar one for the double excess of epoxide groups comparing with hydrazide ones.