

УДК 541.64:532.72

СООТНОШЕНИЕ СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ И АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Арсланов В. В., Липсон Г. А.

Изучено влияние плотности спшивки эпоксидного полимера на диффузию и сорбцию органических растворителей. С возрастанием плотности спшивки полимера происходит смена механизма его расстекловывания под действием растворителя. Потеря прочности адгезионного соединения эпоксидного полимера с алюминием в органической жидкости осуществляется в результате преимущественной диффузии низкомолекулярного компонента по граничному слою системы, имеющему пониженную плотность спшивки. Обсуждены принципы разработки составов (смывок) для удаления полимерных материалов с поверхностей изделий.

Стойкость полимерных материалов к действию внешней среды определяется многими факторами, зависящими от свойств взаимодействующих компонентов [1]. Среди них, пожалуй, наиболее изучены факторы, относящиеся к характеристикам низкомолекулярных жидких и газообразных сред и к условиям (температуре, давлению, концентрации), в которых реализуется контакт между ними и полимерной компонентой системы [2]. В значительно меньшей степени исследованы вопросы влияния свойств полимерной матрицы на процессы массопереноса. Для сетчатых полимеров, особенно эпоксидных, которые составляют основу большого класса покрытий, герметиков, kleев, работающих совместно с твердой подложкой, проблема связи сорбционно-диффузионных и адгезионных характеристик с топологической структурой остается одной из важнейших. В настоящей работе ее анализ дается на примере эпоксидных полимеров с учетом необходимости решения практической задачи — разработки эффективных составов (смывок) для удаления полимерных материалов с твердых поверхностей различных изделий при их реконструкции, ремонте, послойном анализе и т. п.

Эпоксидные полимеры (ЭП) с различной плотностью спшивки n_c получали отверждением олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10597-76) триэтиленететрамином (7,5 : 1) при 60° в течение 15–180 мин и при 100° в течение 180 мин. n_c рассчитывали с помощью данных по равновесному модулю высокомодульности при температуре, на 40° превышающей температуру стеклования T_g полимера. До этой температуры образцы нагревали с высокой скоростью в течение нескольких минут, что предотвращало заметное доотверждение полимера. T_g определяли термомеханически, адгезионную прочность — методом нормального отрыва [3] на установке для статических испытаний «Инстрон-1121». Коэффициенты диффузии низкомолекулярных жидкостей — органических растворителей, входящих в состав смывок (метиленхлорид, трихлорэтилен, ацетон, МЭК и этанол) — определяли методом движущейся границы [4] на образцах размером 35×20×3 мм в ячейке оптического микроскопа NU-2E. Сорбцию изучали на разработанном нами приборе типа Догадкина [5], изображенном на рис. 1. После выдержки образца 4 в жидкости 5 в камеру 1 через трубку 2 и отверстие в пробке 9 подают избыточное давление, перекачивающее жидкость в резервуар 3. Сорбцию измеряют с помощью кварцевой пружинки 6, подвешенной на крючке 7. Затем камеру 1 соединяют с атмосферой, и образец вновь погружается в жидкость. Наличие термостатирующей рубашки 8 и холодильника 10 позволяет проводить измерения при повышенных температурах.

Зависимость глубины проникновения метиленхлорида X в ЭП от времени τ для различной плотности спшивки полимерной матрицы, задавав-

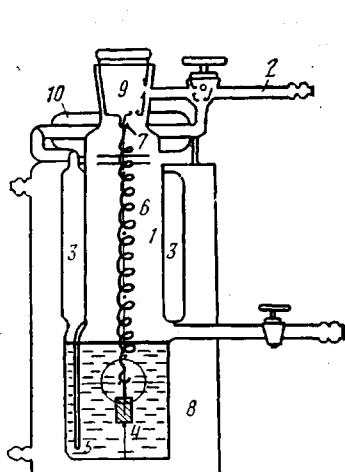


Рис. 1

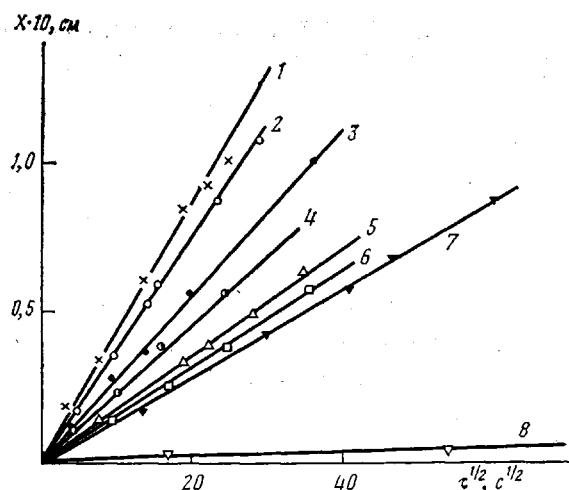


Рис. 2

Рис. 1. Схема прибора для определения набухания полимера в органической жидкости. Пояснения в тексте

Рис. 2. Зависимость $X - \tau^{1/2}$ для метиленхлорида и ЭП, отверждавшегося при 60° в течение 15 (1), 30 (2), 45 (3), 60 (4), 75 (5), 90 (6), 180 мин (7) и при 100° в течение 180 мин (8)

шющейся температурой и временем отверждения, представлена на рис. 2. Константы k уравнения

$$X = k\tau^{1/2}, \quad (1)$$

описывающего зависимости рис. 2, а также коэффициенты диффузии, рассчитанные по приближенной формуле [4]

$$D = \frac{1}{3} \left(\frac{X}{\tau^{1/2}} \right)^2, \quad (2)$$

представлены в табл. 1. Там же для четырех систем даны величины n_c . Из рис. 2 и табл. 1 видно, что диффузионные характеристики (k и D) весьма чувствительны к топологической структуре полимера, причем для трех систем (табл. 1, системы 2, 4 и 6) выполняется эмпирическое соотношение [2]

$$\lg D = A - Bn_c,$$

где A и B — константы.

Из табл. 1 также видно, что если при переходе от системы 4 к системе 6 D уменьшается в 2 раза при росте n_c на 80%, то меньший прирост n_c при переходе от системы 6 к системе 8 (на 10%) приводит к уменьше-

Таблица 1

Сорбционно-диффузионные характеристики системы ЭП — метиленхлорид

Система*, №	τ , мин	$k \cdot 10^3$, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1/2}$	$D \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}^{**}$	$n_c \cdot 10^3$, моль/ см^3	T_c° при				
					c_1 г/ см^3	c_X	$c=0$	c_1	c_X
1	15	4,4	6,3/9,5	—	1,32	0,55	—	—	—
2	30	3,7	4,6/6,0	1,6	1,20	0,44	52	-93	-44
3	45	2,7	2,5/—	—	—	—	—	—	—
4	60	2,3	1,7/2,4	2,1	1,04	0,40	60	-86	-36
5	75	1,8	1,1/—	—	—	—	—	—	—
6	90	1,6	0,9/1,0	2,6	0,80	0,26	65	-72	-12
7	180	1,4	0,7/—	—	—	—	70	—	—
8	180	0,09	0,0028/0,0035	2,9	0,29	0,1	105	12	59

* Системы 1—7 отверждали при 60° , 8 — при 100° .

** В числителе — расчет по формуле (2), в знаменателе — по системе уравнений (3).

нию D более чем на 2 десятичных порядка. Этот результат может быть связан с тем, что под действием сорбированной жидкости изменяется физическое состояние полимера, причем для упомянутых выше двух групп систем процесс осуществляется по различным механизмам.

С целью выяснения механизмов расстекловывания полимеров была использована теория Кранка [6] для случая движущейся границы и в рамках ее модели рассчитаны коэффициенты диффузии и сорбционные характеристики систем.

В соответствии с этой моделью рассмотрим полубесконечную среду (координата в направлении диффузии x), на поверхности которой ($x=0$) мгновенно устанавливается и сохраняется во времени концентрация диффузанта $c=c_1$. На расстоянии X , соответствующем глубине проникновения диффузанта за время τ , $c=c_x$. При этой концентрации коэффициент диффузии меняется скачком так, что для $c>c_x D\neq 0$, а для $c< c_x D=0$; в области $x>X$ концентрация также нулевая. Для определения D и c_x воспользуемся выводами теории

$$\begin{aligned} c_1 &= c_x [1 + g(\alpha)] \\ M_\tau &= \frac{c_1 - c_x}{\operatorname{erf}(\alpha)} \left(\frac{4D\tau}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \\ g(\alpha) &= (\pi\alpha)^{\frac{1}{2}} e^{\alpha^2} \operatorname{erf}(\alpha) \\ \alpha &= k/(4D)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где M_τ (количество растворителя, сорбированное образцом за время τ , отнесенное к единице площади) рассчитывали из данных по кинетике сорбции, а за c_1 принимали значения равновесной сорбции.

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Отметим, что коэффициенты диффузии, оценку которых проводили по формуле [2], не более чем в 1,5 раза отличаются от рассчитанных с помощью записанной выше системы уравнений (3), а концентрация диффузанта на фронте в 2,5–3,0 раза меньше равновесной сорбции.

Изменение T_c полимера в результате сорбции им растворителя определяли для c_∞ и c_1 по уравнению Келли – Бики [7] для коэффициентов теплового расширения полимера и растворителя, равных $3 \cdot 10^{-4}$ [8] и $1,1 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ [9]. За T_c метиленхлорида принимали его температуру плавления, -97° . Из табл. 1 видно, что 2, 4 и 6 системы при температуре эксперимента (20°) находятся в высокоэластическом состоянии при любых $x \leq X$. В то же время для системы 8 T_c на фронте на 39° выше температуры эксперимента, а при равновесной сорбции ниже нее. Из этих данных следует, что для расстекловывания первой группы систем требуется меньшее количество растворителя, чем переносится фронтом жидкости, и диффузия идет в матрице, находящейся в высокоэластическом состоянии.

Согласно значениям T_c , при c_1 и c_x система 8 должна находиться в стеклообразном состоянии, за исключением небольшой части вблизи поверхности. Однако в этом случае наблюдать движущуюся границу не представлялось бы возможным. Поэтому для системы 8 фронт жидкости также должен делить область высокоэластического и стеклообразного состояний, причем для ее перевода в высокоэластическое состояние требуется не только достижение высоких степеней сорбции, близких к равновесным, но и разрушение некоторого числа химических связей сетки под действием давления набухания. Другими словами, система «ждет» того момента, когда эти процессы снижают ее T_c до температуры эксперимента. Обратный пересчет по уравнению Келли – Бики показывает, что из-за разрушения химических связей сетки T_c матрицы уменьшается до 50° . Следовательно, из-за набухания T_c полимера уменьшается со 105 до 59° , а в результате разрушения химических связей — еще на 9° , т. е. до 50° .

Таким образом, при незначительном увеличении степени спшивки полимера вблизи полной конверсии эпоксидных групп происходит смена механизма достижения высокоэластического состояния: при высоких n_c в результате сорбции развивается химическая деструкция полимера.

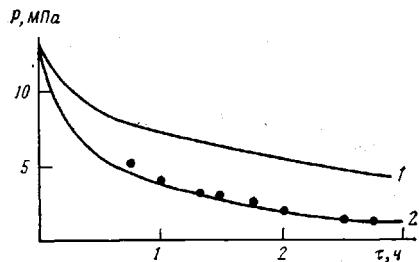


Рис. 3

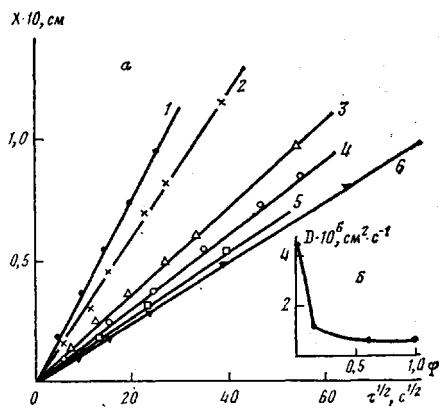


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость прочности адгезионного соединения алюминий – ЭП – алюминий от времени его выдержки в метиленхлориде, кривые отвечают расчету по уравнению (4) для $k=2,3 \cdot 10^{-3}$ (1) и $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{s}^{-1/2}$ (2). Точки – эксперимент

Рис. 4. Зависимости $X - t^{1/2}$ (а) для систем ЭП – метиленхлорид – ацетон при содержании ацетона в смеси растворителей 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5), 100 вес. % (6). Показана также зависимость D от мольной доли ацетона в смеси (б)

Этот вывод позволяет предсказывать возможность выхода из строя полимерного материала, сорбированного такую количество растворителя, которое переводит его (по одному из указанных механизмов) из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Процесс сопровождается потерей прочностных свойств и, следовательно, работоспособности изделия как целого. С другой стороны, этот факт лежит в основе работы смылок, содержащих активные растворители, преобразующие стеклообразный полимерный материал в низкопрочный набухший гель, достаточно просто удаляющийся с поверхности.

В этой связи рассмотрим изменение прочности P адгезионных соединений алюминий – ЭП (табл. 1, система 4) – алюминий от времени их выдержки в метиленхлориде, а также обсудим простую модель, позволяющую рассчитать зависимость $P - t$ из данных по глубине проникновения растворителя в полимер. В соответствии с проведенным выше анализом для цилиндрических грибков адгезионного соединения будем считать, что при $x \leq X$ (высокоэластичное состояние) $P=0$, при $x > X$ $P=P_0 S_t$, где P_0 – начальная прочность адгезионного соединения при $t=0$; S_t – площадь, занятая адгезивом без растворителя. Тогда имеем $X=r_0 - r_t = k t^{1/2}$, где r_0 и r_t – начальный и текущий радиусы грибков адгезионного соединения. Поскольку $S_t = \pi r_t^2 = \pi [r_0 - k(t)]^2$, имеем

$$P = P_0 \pi [r_0 - k(t)]^2 \quad (4)$$

На рис. 3 для ЭП (система 4) сопоставлены расчетная (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2) зависимости $P - t$. Как видно, экспериментальная зависимость располагается значительно ниже расчетной, т. е. потеря прочности адгезионного соединения осуществляется быстрее, чем можно ожидать из диффузионных данных. По-видимому, этот эффект связан с тем, что вблизи поверхности в результате уменьшенной плотности спшивки полимера диффузия растворителя идет с другой, более высокой скоростью. Для подтверждения этого вывода в уравнении (1) вместо $k=2,3 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{s}^{-1/2}$ для системы 4 были взяты значения k для полимеров с меньшей степенью спшивки (табл. 1). На рис. 3 (кривая 3) показана расчетная зависимость для $k=4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{s}^{-1/2}$, соответствующей системе 1. Видно хорошее согласие экспериментальной и расчетной кривых.

Следовательно, при работе адгезионных соединений в жидкой среде возможна реализация такого случая, когда объем полимерного материала находится в стеклообразном состоянии, т. е. его прочность изменится не-

значительно в результате взаимодействия с низкомолекулярным компонентом, в то время как поверхностные слои из-за меньшей степени спивки переведены в высокоэластическое состояние с низкими величинами модуля и прочности, что в конечном итоге вызовет разрушение адгезионной системы. Этот факт необходимо учитывать при прогнозировании работоспособности покрытий и клеевых соединений.

В заключение рассмотрим принципы разработки составов для удаления полимерных материалов с твердых поверхностей. Параметр совместимости, рекомендуемый к использованию для этих целей [10], не может служить надежной основой выбора растворителей не только по причинам, указанным в работе [11], но и в связи с тем, что он не учитывает кинетической стороны проблемы.

Очевидно, в общем случае эффективность разрушающего действия жидкой среды по отношению к полимеру определяется скоростью ее поступления в систему и равновесной степенью набухания, которые количественно выражаются через коэффициенты диффузии и равновесную сорбцию. Однако вклад этих параметров не равнозначен: как следует из табл. 1, при переходе от системы 1 к системе 8 D уменьшается на 3 порядка, а сорбция — в 4 раза. В связи с важностью задачи интенсификации процесса удаления полимерных материалов коэффициент диффузии, характеризующий его скорость, может служить надежным параметром эффективности растворителя.

В табл. 2 для растворителей, расположенных в порядке уменьшения их эффективности (которую оценивали по времени самоотслаивания погруженных в растворитель эпоксидных покрытий), приведены значения D и для сравнения мольного объема V_m , эффективного диаметра $d_{\text{эфф}}$, ММ и вязкости растворителя η , а также параметра совместимости β [9, 10]. D рассчитывали по уравнению (3) на основе линейной зависимости $X - \tau^{\frac{1}{2}}$.

Из табл. 2 видно, что коэффициенты диффузии объективно отражают эффективность растворителей, лучшим из которых является метиленхлорид. Корреляция между D и молекулярными параметрами растворителей существует только для родственных пар (метиленхлорид — трихлорэтилен, ацетон — МЭК), но не для всех жидкостей, поскольку они не относятся к одному гомологическому ряду. Однако практика требует сопоставления эффективности растворителей (и их смесей), принадлежащих к различным классам органических соединений. В этих условиях преимущества коэффициента диффузии перед другими параметрами очевидны.

В большинстве смылок применяют смеси органических растворителей, что не всегда оправдано. Обратимся к рис. 4, *a*, на котором даны зависимости $X - \tau^{\frac{1}{2}}$ для смесей метиленхлорида с ацетоном, дифундирующих в ЭП (табл. 1, система 2). Видно, что введение ацетона существенно замедляет скорость диффузии метиленхлорида. На рис. 4, *b* приведена зависимость D от мольной доли ацетона в смеси φ . Видно, что уже при $\varphi=0,25$ D основного растворителя уменьшается в 5 раз, и зависимость $D - \varphi$ значительно отклоняется от аддитивной схемы: при $\varphi=0,59$ диффузия идет со скоростью, характерной для ацетона.

Таблица 2

Физико-химические параметры систем растворитель — ЭП (табл. 1, система 2)

Растворитель	$D \cdot 10^6$, см ² /с	$V_m \cdot 10^4$, м ³ /моль	M	$d_{\text{эфф}}$, Å	η , сП	β , МДж/м ³
Метиленхлорид	4,6	63,7	84,9	5,7	0,393	10,5
Трихлорэтилен	0,6	90,2	131,4	6,6	0,500	20,9
Ацетон	0,6	74,0	58,1	6,2	0,295	12,7
МЭК	0,3	90,2	72,1	6,6	0,365	21,2
Этанол	0,0016	58,5	46,1	5,7	1,075	8,2

Таким образом, введение в смывку второго растворителя может в значительной мере тормозить процесс переноса основного растворителя в полимерной среде. Измерение вязкости смесей разного состава не позволило выявить ассоциации молекул, способной тормозить диффузионный процесс. Этот эффект, по-видимому, обусловлен изменением растворимости компонентов в полимерной матрице при переходе от индивидуальных веществ к их смеси [12]. Его следует учитывать как при разработке составов для удаления покрытий и kleев, так и для решения обратной задачи — ингибиования разрушающего действия агрессивных жидкостей на полимерные материалы.

Авторы благодарят В. А. Огарева за полезное обсуждение результатов и Е. Н. Ругаль за проведение эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
2. Чалых А. Е. Дис. ...докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 437 с.
3. Арсланов В. В., Черезов А. А., Огарев В. А. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 4. С. 611.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 225.
5. Догадкин Б. А. // Коллоид. журн. 1959. Т. 21. № 6. С. 762.
6. Crank J. The mathematics of diffusion. 2nd ed. Oxford, 1975. P. 286.
7. Kelley F. N., Bueche F. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. № 4. P. 549.
8. Frisch H. L., Wang T. T., Kwei T. K. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 5. P. 879.
9. Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 519 с.
10. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л., 1980. С. 106.
11. Тагер А. А., Колмакова Л. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
12. Кривошней В. Н. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1979. 172 с.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
27.IX.1985

RATIO OF SORPTION-DIFFUSIONAL AND ADHESIONAL CHARACTERISTICS OF EPOXIDE POLYMERS HAVING VARIOUS TOPOLOGICAL STRUCTURE

Arslanov V. V., Lipson G. A.

Summary

The effect of crosslinks density in epoxide polymer on diffusion and sorption of organic solvents has been studied. An increase of crosslinks density results in the change of the mechanism of devitrification under the action of a solvent. The loss of the strength of the adhesional joint of the epoxide polymer with aluminium in the organic liquid is explained by predominant diffusion of the low-molecular component along the boundary layer of the system having the lower density of crosslinking. The principles of creation of cleaning fluids for removal of polymer materials from the device surface are discussed.