

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Нечволовада Е. М., Сахоненко Л. С., Бельговский И. М.,
Прут Э. В.

Исследована кинетика поликонденсации диглицидилового эфира реорцина с *m*-фенилендиамином при 60° в присутствии ускоряющей (дихлорфенол) и замедляющей (дихлорбензол) добавок. При медленном протекании процесса интенсивность светорассеяния на начальных стадиях отверждения возрастает значительно быстрее, чем при быстром отверждении. Увеличение интенсивности рассеяния непосредственно не связано с образованием сетки, а определяется нарушением условий совместимости компонент в реакционной системе. В системах, где на начальных стадиях отверждения успевает произойти равновесное разделение фаз, наблюдается значительное увеличение модуля упругости. Полученные результаты обсуждены с точки зрения релаксационных процессов, которые стимулируются развитой поверхностью мелкодисперсной фазы вследствие синерезиса.

Поликонденсация диэпоксидов с диаминами при соотношениях, близких к стехиометрическому, может вызывать появление интенсивного избыточного рассеяния света. Это однозначно свидетельствует о микронеоднородности структуры образующегося материала, причем средний размер неоднородности соизмерим с длиной волны излучения и составляет доли и единицы микрон.

Вопрос о физической природе этой неоднородности и ее роли в формировании механических свойств эпоксидных связующих до сих пор остается на уровне гипотез из-за противоречивости скучного экспериментального материала. Гетерогенный характер отверждения эпоксидных матриц неоднократно отмечался в литературе [1]. Как правило, развитие объемной неоднородности в этих системах связывали с автокатализическим механизмом отверждения — катализом раскрытия эпоксидного цикла вторичными гидроксильными группами. Безусловно, этот механизм может привести к неравномерному распределению шивок в единице объема в разных точках материала, но совершенно не обязательно должен привести к гетерогенности с присущей ей границей раздела фаз с существенно различными свойствами вещества. С повышением температуры поликонденсации оптическая однородность материала повышается (рис. 1), однако механические свойства отверженной композиции уменьшаются [2] (рис. 2). Из рис. 1 видно, что интенсивность светорассеяния непосредственно не связана с конверсией реакции, а определяется чисто физическими факторами, причем температурный коэффициент интенсивности рассеяния отрицательный.

Для выяснения вопроса, равновесный или неравновесный характер носят макронеоднородные рассеивающие структуры при изменении температуры, была проведена серия экспериментов по отверждению исследуемых композиций в периодически изменяющемся температурном поле $80 \pm 10^\circ$ (рис. 3). Видно, что в интенсивности избыточного рассеяния присутствуют два компонента — обратимый, с отрицательным температурным коэффициентом и необратимый, не зависящий от температуры. Вклад обратимого компонента в общую интенсивность рассеяния уменьшается с глубиной отверждения.

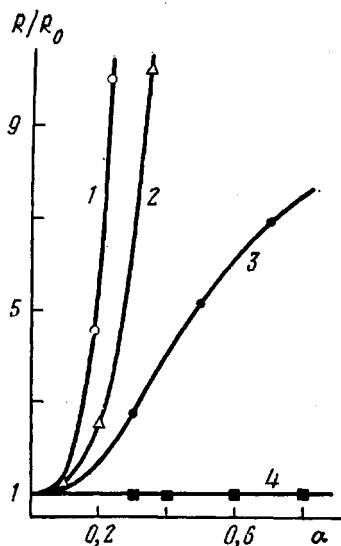


Рис. 1

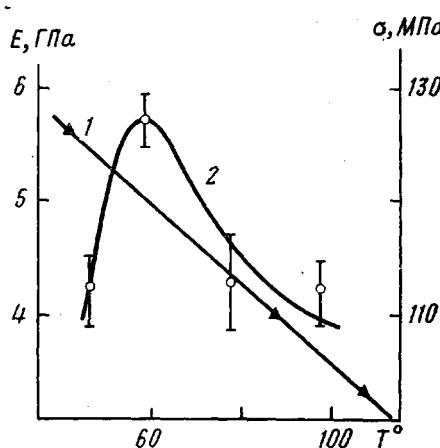


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности светорассеяния от глубины отверждения α эквимольной системы ДГЭР – МФДА при 50° (1), 70° (2), 120° (3) и 150° (4). Угол наблюдения 30°

Рис. 2. Зависимость модуля упругости E (1) и предела прочности σ (2) при 20° эквимольной системы ДГЭР – МФДА от температуры изотермического отверждения

Данные результаты легко объясняются нарушением термодинамической совместимости компонентов реакционной смеси на начальных стадиях конверсии (10–15%). Дальнейшее отверждение системы приводит к развитию микросинерезиса, однако быстрое повышение температуры улучшает условие совместимости, и выпавшая мелкодисперсная фаза растворяется в матрице. Такой механизм возможен лишь в условиях низкой вязкости, так как далее развивающаяся сетчатая структура фиксирует стерически равновесное состояние системы, которое реализовалось к моменту резкого нарастания вязкости.

Несмотря на кажущуюся очевидность изложенного механизма развития оптической неоднородности в эпоксидах, эксперименты по отверждению исследуемых систем при различных температурах сложны для строгой интерпретации. В этих экспериментах одновременно с температурой изменяются три существенных фактора, определяющих физическое состояние системы — скорость реакции поликонденсации, вязкость системы при заданной конверсии и термодинамическая совместимость компонентов.

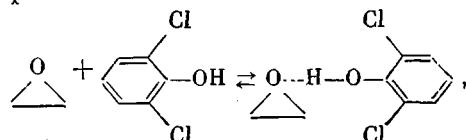
Для проверки гипотезы микросинерезиса (главной причины микронеоднородности материала на микронном и субмикронном масштабе) исследовали кинетику светорассеяния при поликонденсации диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) с *m*-фенилендиамином (МФДА) в изотермических условиях (при 60°) и различных скоростях отверждения.

Если количество и размер выпадающей в процессе отверждения фазы определяется конкуренцией между скоростью ее выпадения и скоростью нарастания вязкости, то, замедляя или ускоряя отверждение композиции при постоянной температуре, изменяя соотношение этих конкурирующих процессов. При этом торможение отверждения должно привести к более глубокой реализации синерезиса и наоборот.

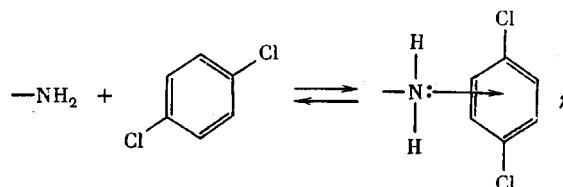
Скорость отверждения регулировали каталитическими добавками ускоряющих и замедляющих агентов. В качестве ускоряющего агента взят 2,6-дихлорфенол (ДХФ), в качестве замедляющего — 1,4-дихлорбензол (ДХБ), в качестве инертного разбавителя для контроля — бензол.

Известно [3], что выбранные добавки существенно влияют на скорость раскрытия эпоксидного цикла амином благодаря следующим реакциям комплексообразования:

ускоряющий эффект



т. е. образуется активный комплекс в реакции с амином, замедляющий эффект



т. е. образуется пассивный комплекс в реакции с эпоксидом.

Проведенные калориметрические измерения подтвердили указанную роль выбранных соединений (рис. 4).

Влияние добавок на кинетику изменения избыточной интенсивности светорассеяния показано на рис. 5. Быстрое нарастание мутности с увеличением конверсии при введении ДХБ и медленное нарастание мутности в системе с ДХФ полностью подтверждает термодинамическую природу образующейся микронаоднородности. Существенным моментом обсуждаемого механизма развития микронаоднородностей является то, что та или иная скорость отверждения эпоксидной композиции влияет на возможность микросинерезиса лишь на начальных стадиях реакции, когда вязкость системы не создает кинетических затруднений для осуществления условий термодинамического равновесия. В зависимости от температуры отверждения этот важный интервал конверсий соответствует 10–25%, т. е. отверждаемая система находится в жидком состоянии, далеком от химического структурирования.

В рамках изложенного механизма необходимо обсудить роль микрогетерогенности в формировании механических свойств материала.

Факт симбатного падения мутности, модуля упругости и прочности эпоксайдаминных композиций с увеличением температуры изотермического отверждения (рис. 1, 2) может лишь косвенно подтверждать благоприятное влияние микрогетерогенности на механические свойства материала. Тепловая усадка материала при охлаждении до температуры испытаний в этих случаях различна и может в значительной степени определять конечные механические свойства.

В связи с обсуждаемым вопросом интересен другой хорошо известный факт – зависимость механических свойств от толщины образца [4]. В тонких слоях эти свойства возрастают из-за облегчения релаксационных процессов вблизи поверхности и возможности миграции дефектов на поверхность с последующим их заливанием. Масштаб, на котором проявляется данный эффект, ≤ 100 мкм. Легко подсчитать, что если в процессе микросинерезиса выпадает мелкодисперсная фаза со средним размером ~ 1 мкм и объемной долей 0,1%, то среднее расстояние между двумя соседними границами раздела фаз в материале ≤ 10 мкм, что вполне достаточно для стимуляции и облегчения релаксационных процессов. Отношение суммарной поверхности фазы к объему материала также соизмеримо с отношением поверхности к объему в тонких пленочных образцах.

В то же время объемная доля выпавшей фазы слишком мала, чтобы непосредственно повлиять на механические свойства материала.

Если гипотеза о влиянии микросинерезиса на механические свойства эпоксидных полимеров верна, то различия в свойствах оптически прозрачных (быстрое отвержение) и мутных (медленное отвержение) образцов, полученных в одинаковых температурных условиях, следует

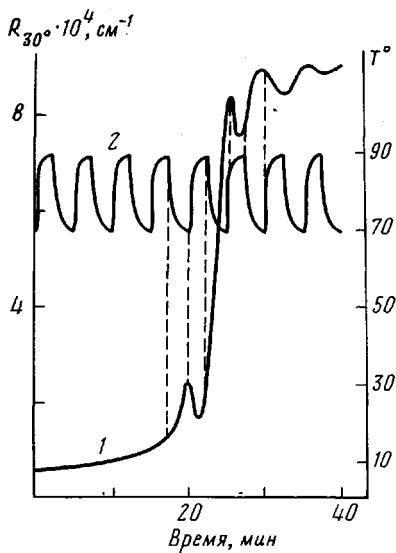


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности светорассеяния R_{30° (1) при отверждении эквимольной системы ДГЭР – МФДА в переменном температурном поле $80 \pm 10^\circ$ (2)

Рис. 4. Кинетика отверждения эквимольной системы ДГЭР – МФДА при 60° (4) и этой же системы в присутствии ДХБ (1–3) или ДХФ (5–7) при концентрации 1 (3, 5), 3 (2, 6) и 5% (3–7)

Рис. 5. Влияние ускоряющих и замедляющих добавок на кинетику изменения интенсивности избыточного светорассеяния при температуре отверждения 60° : 1 – 5% ДХБ; 2 – без добавки; 3 – 5% ДХФ; 4 – 5% бензола

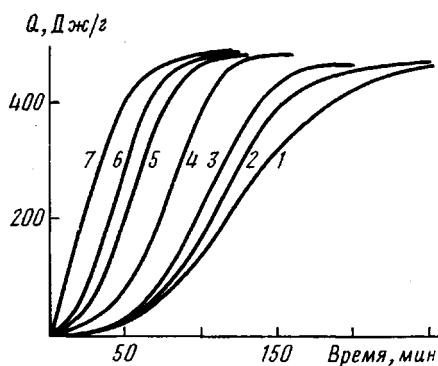


Рис. 4

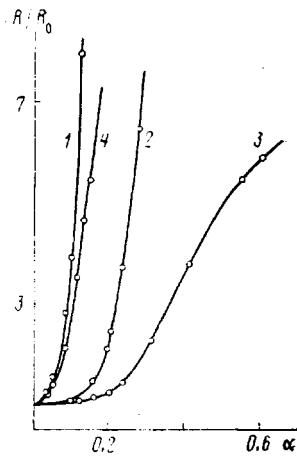


Рис. 5

ожидать лишь при достаточной толщине образцов. В тонких образцах: релаксационные процессы в обоих случаях одинаково интенсивны; кроме этого не удается получить в тонких слоях достаточно мутного материала — мелкодисперсная фаза всегда в процессе отверждения выходит на поверхность реакционного объема.

Для проверки этой гипотезы было проведено два эксперимента. В первом измеряли механические свойства тонких пленок (толщиной $0,070 \text{ мм} \pm 13,3$), отверженных в присутствии ускоряющей и замедляющей добавок по режимам, соответствующим кинетическим кривым 1 и 7 на рис. 4. Пленки испытывали на растяжение в разрывной машине «Инстрон-1122» при 20° и скорости движения зажимов 1 мм/мин. Во втором эксперименте в аналогичных условиях отверждали цилиндрические образцы диаметром 6 мм (отношение высоты к диаметру $l/d = 1,60 \pm 6,6\%$) и испытывали их на сжатие при тех же условиях. Во всех случаях измерения проводили на сериях из 7–10 идентичных образцов. Результаты приведены в таблице.

Из приведенных результатов следует, что в тонких образцах быстрое или медленное отверждение практически не отражается на механических свойствах материала. В относительно толстых образцах быстрое отверждение приводит к значительному снижению модуля упругости по сравнению с медленным. Оба результата находятся в соответствии с предпо-

Влияние добавок на механические свойства образцов эквимольной системы ДГЭР – МФДА

Добавка (5%)	E, ГПа	$\sigma_{\text{вз}}$	σ_p	$\varepsilon_{\text{вз}}$	ε_p	ε_p
		МПа		%		
Растяжение (пленки)						
ДХФ	$4,72 \pm 3,0\%$	—	$109,1 \pm 2,9\%$	—	—	$3,8 \pm 8,6\%$
ДХБ	$4,69 \pm 4,4\%$	—	$104,2 \pm 7,1\%$	—	—	$3,1 \pm 12,7\%$
Сжатие (цилиндрические образцы)						
ДХФ	$2,73 \pm 1,2\%$	$164,5 \pm 0,8\%$	—	$9,4 \pm 2,6\%$	$15,9 \pm 4,6\%$	—
ДХБ	$3,94 \pm 9,3\%$	$173,0 \pm 9,3\%$	—	$6,5 \pm 7,8\%$	$16,8 \pm 3,9\%$	—

Примечание. E — модуль упругости при растяжении (пленки) или сжатии (цилиндрические образцы); $\sigma_{\text{вз}}$, σ_p — предел вынужденной эластичности при сжатии и предел прочности при растяжении; $\varepsilon_{\text{вз}}$, ε_p , ε_p — соответственно относительные деформации при пределе вынужденной эластичности, при пределе пластичности и при разрыве.

лагаемым механизмом влияния микросинерезиса на механические свойства материала.

На основании изложенных соображений и фактов можно сделать ряд выводов. Во-первых, для реализации высоких упругих и прочностных свойств эпоксидной композиции рационально затягивать начальные стадии отверждения, в то время как дальнейший процесс может быть проведен в более жестких условиях. Этот вывод подтверждает правильность выбранного эмпирическим путем мягкого режима отверждения системы ДГЭР : МФДА = 1 : 1 (2 ч – 60°, 2 ч – 80°, 2 ч – 100°), который обеспечивает максимальные механические свойства связующего. Второй вывод относится к возможности направленного регулирования степени диспергации в эпоксидной матрице не совместимых с нею добавок целевого назначения. Это могут быть антипластифицирующие добавки, антипарены и антиоксиданты, добавки, меняющие диэлектрические свойства материала и т. д. Если целевые добавки растворимы в исходных компонентах связующего и начальная стадия отверждения проводится достаточно быстро, то значительно возрастает вероятность того, что введенное соединение сохранится в молекулярно-диспергированном состоянии. В противном случае не связанные химически с матрицей соединения могут коагулировать в отдельную дисперсную фазу микронных размеров.

В отдельную фазу могут выпадать как промежуточные продукты поликонденсации, так и любые технологические примеси и добавки, не имеющие отношения к основному химическому процессу. Единственный твердо установленный факт из биографии выпадающей в процессе микросинерезиса фазы заключается в том, что показатель преломления новой фазы существенно меньше, чем среднее значение показателя преломления отверженной композиции 1,65. Не исключено, что выделяющейся фазой является воздух.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова Л. М., Джавадян Э. А., Иржак В. И., Редькина Н. К., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 683. Иржак В. И., Переходов И. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 3. С. 630.
2. Bogdanova L. M., Belgovskii I. M., Irzhak V. I., Rozenberg B. A. // Polymer Bull. 1981. № 4. P. 119. Oleinik E. F. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1567.
3. Shechter L., Wynstra J., Kurkij P. // Industr. Engng Chem. 1956. V. 48. № 1. P. 94. Tighiert H. L., Bertical P. H., Chabert B., Chanchava J., Soulier J. P., Nemos V., Cheradame H. // Europ. Polymer J. 1981. V. 10. № 17. P. 1061.
4. Александров В. Н., Богданова Л. М., Тарасов А. Н., Найдовская В. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 914.

**PHASE PHENOMENA IN THE COURSE OF CURING
OF EPOXIDE COMPOSITIONS**

**Nechvolodova Ye. M., Sakhonenko L. S., Bel'govskii I. M.,
Prut E. V.**

S u m m a r y

The kinetics of polycondensation of diglycidyl ester of resorcine with *m*-phenylene diamine at 60° in the presence of accelerating (dichlorophenol) and retarding (dichlorobenzene) additives has been studied. For slow process the intensity of light scattering on initial stages of curing is increased much rapidly, than for fast curing. An increase of intensity of scattering is not immediately related with formation of the network, but depends on the violation of conditions of compatibility of components in the reaction system. In those systems where the equilibrium phase separation proceeds already on initial stages of curing the essential increase of the modulus of elasticity is observed. The results obtained are discussed from the view-point of relaxational processes stimulated by developed surface of fine-dispersed phase as a result of syneresis.