

УДК 541.64:539.2

О РОЛИ ФИЗИЧЕСКОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ НАПОЛНЕННОГО ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

© 2001 г. В. П. Закордонский, Р. В. Складанюк

Львовский Национальный университет им. Ивана Франко
79005 Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6

Поступила в редакцию 12.09.2000 г.

Принята в печать 25.10.2000 г.

Методом ротационной вискозиметрии и дифференциального термического анализа изучен процесс формирования эпоксиаминного полимера, наполненного аэросилами А-175 и МАС-200 м. Показано, что введение наполнителей оказывает ускоряющее влияние на реокинетику отверждения, причем существует определенная корреляция между реокинетической константой и вязкостью исходной композиции. Структурирование исходной олигомерной композиции наполнителем при образовании физической сетки коагуляционной природы приводит к значительному уменьшению времени гелеобразования. Его величина обратно пропорциональна исходной вязкости. При этом достижение гель-точки для наполненных систем наблюдается при степенях конверсии эпоксидных групп, меньших соответствующего значения для ненаполненной системы.

Сетчатые полимеры на основе реакционноспособных олигомеров относятся к числу перспективных и высокотехнологичных конструкционных материалов, поэтому закономерности их формирования являются объектом всестороннего изучения [1–3]. В последнее время пристальное внимание уделяется исследованию влияния физического структурирования на процессы получения и свойства полимеров на основе эпоксиаминных сеток [4–8]. Образование лабильной физической сетки силами межмолекулярного взаимодействия приводит не только к необычной диаграмме релаксационных состояний реагирующей системы [5], но и существенно влияет на реологические и кинетические закономерности формирования сетчатой структуры и на свойства полученных полимеров [5, 7, 8].

Следует ожидать, что роль физического структурирования особенно заметно должна проявляться при формировании эпоксидных полимеров в присутствии высокодисперсных минеральных наполнителей. В этом случае частицы наполнителя могут принимать активное участие в процессах сшивания, образуя дополнительные узлы сшивок физичес-

кой природы. При достаточно высокой концентрации дисперсной фазы наполнитель образует сплошную пространственную физическую сетку коагуляционного типа, формирование которой определяет общий уровень структурированности системы на начальных стадиях отверждения. Как показано ранее [9], введение высокодисперсных наполнителей (диоксид титана, технический углерод) приводит к замедлению процесса отверждения олигомерной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамина. Полученные при этом результаты рассматриваются с учетом физического структурирования системы частицами наполнителя. Образование такой структуры в значительной степени определяет диффузионную способность реагирующих молекул и их транспорт в зону реакции. Влияние наполнителей на формирование сетчатых структур на основе реакционноспособных олигомеровносит неоднозначный, часто противоречивый характер и во многом определяется особенностями адсорбционного и хемосорбционного взаимодействия функциональных групп с поверхностью наполнителя. Это может оказывать существенное влияние на кинетику и механизм процессов, лежащих в основе формирования химической сетки [3, 10].

E-mail: soltys@franko.lviv.ua (Закордонский Виктор Панасович).

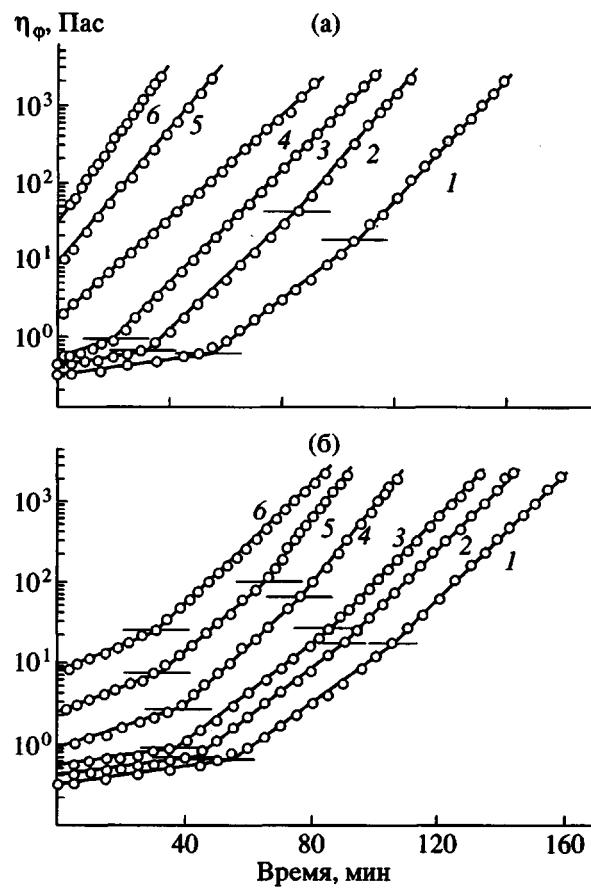


Рис. 1. Реокинетические кривые отверждения ненаполненной композиции (1) и наполненных А-175 (а) и МАС-200м (б) композиций ЭД-20-ФДА (2-6). Содержание наполнителя 2.5 (2), 5.0 (3), 10.0 (4), 12.5 (5) и 15.0 мас. % (6).

В настоящей работе представлены результаты исследования реокинетических закономерностей формирования эпоксидного полимера в присутствии наполнителей, обладающих высокой структурообразующей способностью – аэросилов А-175 и МАС-200 м, отличающихся природой поверхности. Полученные результаты рассматриваются с учетом влияния наполнителей на процессы физического и химического структурирования системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила эпоксидированная смола ЭД-20 с содержанием эпоксидных групп 22.5%, гидроксильных групп 1.25%. Наполнение эпоксидного олигомера осуществляли аэросилом А-175 и метилаэросилом МАС-200 м, представляющими соответственно дисперсные фазы с гидрофильной и гидрофобной поверхностью. Наполнители перед использованием подвергали термической обработке при 373 К в вакууме

для удаления физически адсорбированной влаги. Содержание ф наполнителей в композиции варьировали в пределах 0–15 мас. %, что соответствовало объемному содержанию аэросила системе $\phi_V = 0\text{--}0.084$ об. долей. Отвердителем служил *m*-фенилендиамин (ФДА), очищенный вакуумной перегонкой в токе аргона (фракция 403 К при 660 Па). Во всех случаях использовали композиции с соотношением эпоксидных и аминных групп 2 : 1, что отвечает стехиометрическому соотношению реагентов.

Реологические измерения проводили на ротационном вискозиметре "Rheotest-2.1" с использованием измерительного устройства "плита–конус" при фиксированной скорости сдвига 90 с⁻¹. Кинетику отверждения изучали в изотермическом режиме при 333 К. Степень конверсии эпоксидных групп контролировали по величине тепловыделения (метод ДТА, "Derivatograph Q-1500D").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и в предыдущих работах [9, 11], для описания изменения вязкости при отверждении наполненных аэросилом эпоксидных композиций использовали экспоненциальное уравнение вида

$$\eta_\phi = \eta_{\phi,0} \exp(k_\eta t), \quad (1)$$

где η_ϕ – текущее значение вязкости композиции; k_η – реокинетическая константа; $\eta_{\phi,0}$ – постоянная, равная начальному значению вязкости композиции при заданном содержании наполнителя ϕ .

Типичные временные зависимости вязкости композиций ЭД-20 – ФДА в присутствии аэросилов А-175 и МАС-200 м при 333 К приведены на рис. 1. Как видно, в случае ненаполненной композиции (кривые 1), зависимость $\ln \eta - t$ во всем исследуемом временном интервале может быть разбита на три последовательных участка, каждый из которых аппроксимируется линейной зависимостью (на рис. 1 линейные участки разделены горизонтальными линиями). Такой характер изменения вязкости является следствием особенностей процесса формирования пространственно сплошного эпоксидного полимера, включающего три основные стадии: начальная стадия преобладающих процессов линейного полиприсоединения и формирования преимущественно линейного полимера, стадия формирования трехмерных агрегатов (стадия микрогеля) и стадия формирования сплошной трехмерной структуры. Характер полученной реокинетической кривой указывает на различие механизма процессов, определяющих структурную организацию полимера на разных временных интервалах отверждения.

Таблица 1. Значения реокинетических параметров отверждения наполненных аэросилом композиций при 333 К

$\varphi, \%$	Φ_V	$k_\eta \times 10^2, \text{мин}^{-1}$			$\eta_{\varphi, 0}, \text{Па с}$
		I	II	III	
0	0	1.36	6.03	8.98	0.309
2.5	0.013	1.64/1.27	8.10/6.93	10.12/9.19	0.407/0.380
5	0.027	2.67/1.65	8.69/7.30	-9.74	0.515/0.502
10	0.054	7.76/3.26	-8.20	-11.70	1.665/0.824
12.5	0.069	10.31/3.56	-7.94	-11.95	8.551/2.501
15	0.084	12.13/4.22	-8.78	-	32.578/7.244

Примечание. В числителе даны значения для композиций с наполнителем А-175, в знаменателе – с наполнителем МАС-200м.

Суммарный процесс изменения вязкости системы при этом может рассматриваться как состоящий из последовательных стадий I, II, III, каждая из которых описывается кинетическим уравнением (1) со своим набором реокинетических параметров. Для каждой стадии рассчитаны значения реокинетической константы k_η и параметра $\eta_{\varphi, 0}$ (расчет $\eta_{\varphi, 0}$ проведен по начальному участку реокинетической кривой). При коэффициенте парной корреляции не ниже 0.99 доверительный интервал для константы k_η во всех случаях не превышал $\pm 1.3 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а для константы $\eta_{\varphi, 0}$ – соответственно $\pm 4\%$ при уровне значимости 0.95. Рассчитанные значения k_η и $\eta_{\varphi, 0}$ приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1, увеличение концентрации аэросила в системе приводит к сглаживанию реокинетической кривой и к кажущемуся вырождению разделения процесса на отдельные стадии, т.е. присутствие наполнителя в определенной степени нивелирует различие кинетических и активационных параметров процессов при формировании сетчатого полимера. Для композиций с А-175 это наблюдается уже при степени наполнения $\varphi = 5 \text{ мас. \%}$ (рис. 1а, кривая 3). На реокинетической кривой в этом случае можно выделить лишь два прямолинейных отрезка. При $\varphi > 5 \text{ мас. \%}$ разделение на стадии вырождается полностью, а зависимость $\ln \eta_{\varphi, 0} - t$ во всем исследуемом временном интервале может быть представлена одним отрезком прямой (рис. 1а, зависимости 4–6). Эта же тенденция, однако менее выраженная, проявляется и для композиций, наполненных МАС-200 м (рис. 1б). Повышение концентрации наполнителей в системе приводит к заметному увеличению значений реокинетической константы k_η (табл. 1), причем ускоряющее влияние аэросила А-175 на

реокинетику выражено существенно сильнее, чем аэросила МАС-200 м. Более того, для композиций с аэросилом МАС-200м при низких степенях наполнения (2.5 мас. %), наблюдается даже некоторое снижение реокинетической константы начальной стадии процесса.

Можно выделить два аспекта влияния наполнителей на процесс отверждения эпоксиаминной олигомерной композиции. Первый из них связан с механизмом реакции эпоксид–амин, скорость которой, особенно на начальных стадиях, зависит от наличия в системе протонодоноров, способных образовывать с атомом кислорода эпоксидной группы активный комплекс [7]. В случае ненаполненных композиций в качестве протонодоноров могут выступать гидроксильные группы молекулы олигомера, а также гидроксилсодержащие примеси, а в дальнейшем – вторичные группы ОН, образующиеся при раскрытии эпоксидного цикла, вследствие чего реакция эпоксид–амин носит автокатализический характер. При использовании в качестве наполнителя аэросила А-175, его ускоряющее влияние на реокинетику отверждения и более высокие значения реокинетической константы, по сравнению с композициями, наполненными гидрофобизированным аэросилом МАС-200м, связано в основном с каталитическим действием поверхностных гидроксилов. Следует отметить, что такое различие влияния аэросилов А-175 и МАС-200м наблюдается лишь на стадии отверждения (табл. 1), которая, как будет показано ниже, ограничена степенью конверсии эпоксидных групп $\alpha \sim 0.3$.

Второй аспект влияния наполнителей проявляется в дополнительном структурировании системы при формировании физической сетки коагуляционной природы, образованной частицами

дисперсной фазы. Это приводит к тому, что кинетические особенности отверждения в значительной степени определяются структурно-кинетическими эффектами, связанными с изменениями структуры системы на надмолекулярном уровне [7]. Закономерно, что влияние структурно-кинетических факторов тем более выражено, чем выше степень структурирования (вязкость) системы, т.е., чем выше степень наполнения системы. При низких степенях объемного наполнения, когда концентрация частиц наполнителя недостаточна для образования сплошной физической сетки, процесс отверждения подчиняется кинетическими закономерностям реакции эпоксид-амин [2, 11], и степень структурирования системы определяется главным образом глубиной протекания процессов химического сшивания.

Ощутимое влияние физического структурирования проявляется при некоторой критической степени наполнения Φ_{kp} (в нашем случае, как это видно из данных табл. 1, $\Phi_{kp} \sim 5-10$ мас. %), при которой исходная олигомерная композиция уже частично структурирована, и элементами такой структуры выступают микрообласти, представляющие собой агрегаты (клusterы) из частиц наполнителя. В данном случае процесс отверждения находится на стадии, подобной микрогелевой, с той лишь разницей, что роль микрогеля здесь играют микрообласти, образованные частицами наполнителя. Можно полагать, что в таких условиях процесс отверждения эпоксидного олигомера протекает преимущественно в микрообластях (клusterах), образованных частицами наполнителя, т.е. по существу происходит локализация процесса формирования сетчатой структуры. Это может обусловливать рост скорости реакции отверждения вследствие повышения локальной концентрации функциональных групп (эффект "клетки") [7]. На последующих этапах процесса происходит объединение этих областей с образованием сплошной трехмерной структуры. При $\Phi > \Phi_{kp}$, когда отверждаемая композиция уже в начальный момент является высокоструктурированной вследствие образования сплошной пространственной сетки физической природы, узлами которой выступают частицы дисперсной фазы – аэросила и система в целом находится на предгелевой стадии, формирование пространственной сшитой структуры наполненного эпоксидного полимера осуществляется путем постепенного уплотнения физической сетки дополнительными узлами химической природы.

Очевидно, что при достаточно высоких степенях наполнения наличие эффективной физической сетки может придать процессу отверждения

уже на начальных стадиях характер, подобный заключительным стадиям для ненаполненных или низконаполненных систем. По-видимому, этим можно объяснить тот факт, что в случае высоконаполненных композиций (особенно для композиций с аэросилом А-175 при $\Phi_V \geq 0.054$) рассчитанные значения реокинетической константы соизмеримы со значением констант для заключительных стадий отверждения низконаполненных композиций (табл. 1).

Учитывая изложенное выше, можно предположить, что должна существовать корреляция между значением реокинетической константы и параметром, который связан с содержанием наполнителя и который может служить мерой физического структурирования исходной системы. В качестве такого параметра можно использовать начальное значение вязкости $\eta_{\phi,0}$ олигомерной композиции. Как видно из табл. 1, введение аэросила приводит к резкому нарастанию вязкости по мере повышения содержания наполнителя, причем очевидным является факт, что зависимость $\eta_{\phi,0}$ от степени наполнения носит нелинейный характер. Известен ряд полуэмпирических уравнений степенного или экспоненциального вида, описывающих зависимость вязкости от содержания дисперсной фазы [12–14]. В работе [15] для описания зависимости вязкости $\eta_{\phi,0}$ эпоксидных композиций на основе ЭД-20 от объемного содержания Φ_V наполнителя (диоксид титана, печные и ацетиленовые сажи), использовали степенное уравнение

$$\eta_{\phi,0} = K(1 - \Phi_V/\Phi_{V,max})^{-n}, \quad (2)$$

где K и n – константы; $\Phi_{V,max}$ – объемное содержание наполнителя в композиции при максимально плотной упаковке его частиц.

Уравнение (2) по существу является частным случаем уравнения более общего вида, полученного в работе [13]. Для сферических частиц значение $\Phi_{V,max}$ в зависимости от координационного числа упаковки изменяется от 0.56 до 0.73 [13]. В случае асимметричных частиц с высокой склонностью к агрегированию значение $\Phi_{V,max}$ может быть существенно ниже. Было установлено [15], что показатель степени n уравнения (2) слабо зависит от природы наполнителя и незначительно отличается от единицы, а величина константы K того же порядка, что и вязкость η_0 исходной эпоксидной смолы. С учетом этих данных, принимая $n = 1$ и $K = \eta_0$, уравнение (2) можно привести к виду

$$\eta_0/\eta_{\phi,0} = 1 - \Phi_V/\Phi_{V,max} \quad (3)$$

На рис. 2 представлены зависимости начальной вязкости ($t = 0$) олигомерных композиций ЭД-20 – ФДА, наполненных аэросилами А-175 и МАС-200м в координатах уравнения (3). Как видно, уравнение в целом адекватно описывает зависимость $\eta_{\phi,0} - \Phi_V$ для исследованных нами систем. Коэффициент парной корреляции во всех случаях не ниже 0.96, а значение параметра $\Phi_{V,\max}$ (согласно уравнению (3), значение $\Phi_{V,\max}$ равно обратной величине углового коэффициента прямой рис. 2) практически не зависит от природы наполнителя и равно 0.082 ± 0.005 об. долей.

Используя уравнение (3), можно получить выражение, связывающее реокинетическую константу отверждения и начальный уровень вязкости наполненной композиции. Для этого воспользуемся тем, что зависимость константы k_η от объемной степени наполнения Φ_V , как следует из данных рис. 3, носит экспоненциальный характер и описывается уравнением

$$k_\eta = k_{\eta,0} \exp(C\Phi_V), \quad (4)$$

где $k_{\eta,0}$ – величина, численно равная реокинетической константе отверждения ненаполненной композиции; C – некоторая постоянная.

На рис. 3 в качестве иллюстрации применимости уравнения (3) приведены зависимости $(k_\eta)_I$ начальной стадии отверждения исследованных систем от объемного содержания наполнителя Φ_V . Исходя из выражений (3) и (4), получено обобщенное уравнение, устанавливающее связь реокинетической константы k_η с вязкостью исходной олигомерной композиции $\eta_{\phi,0}$. Для этого, подставив в формулу (4) найденное из соотношения (3) значение $\Phi_V = \Phi_{V,\max}(1 - \eta_0/\eta_{\phi,0})$, можно записать

$$k_\eta = K_{\eta,0} \exp \left[C\Phi_{V,\max} \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_{\phi,0}} \right) \right] \quad (5)$$

Прологарифмировав выражение (5), получим линейное уравнение

$$\ln k_\eta = \ln k_{\eta,0} + C\Phi_{V,\max} \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_{\phi,0}} \right) \quad (6)$$

На рис. 4 представлены наши экспериментальные данные в виде зависимости реокинетической константы $(k_\eta)_I$ от вязкости $\eta_{\phi,0}$ в координатах уравнения (6). Как видно, выражение (6) в целом удовлетворительно описывает массив экспериментально полученных данных (коэффициент парной корреляции во всех случаях не ниже 0.95). Рассчитанные, согласно выражению (6), значения параметров $k_{\eta,0}$ и C , приведены в табл. 2. Как и следовало ожидать, значение константы $k_{\eta,0}$ в пределах ошибки совпадает с экспериментально

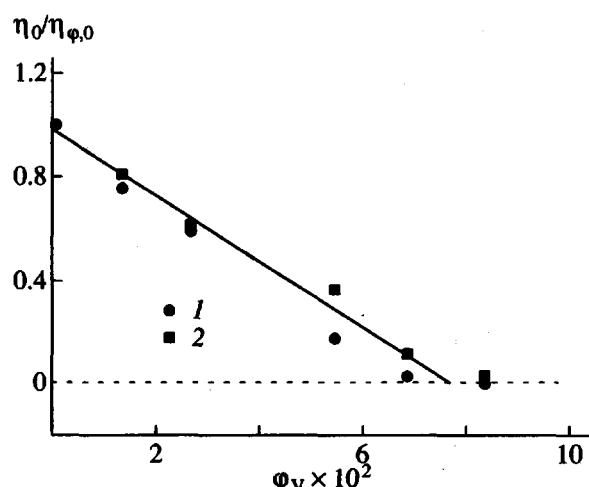


Рис. 2. Зависимость $\eta_0/\eta_{\phi,0}$ для олигомерных композиций от объемного содержания Φ_V аэросилов А-175 (1) и МАС-200м (2).

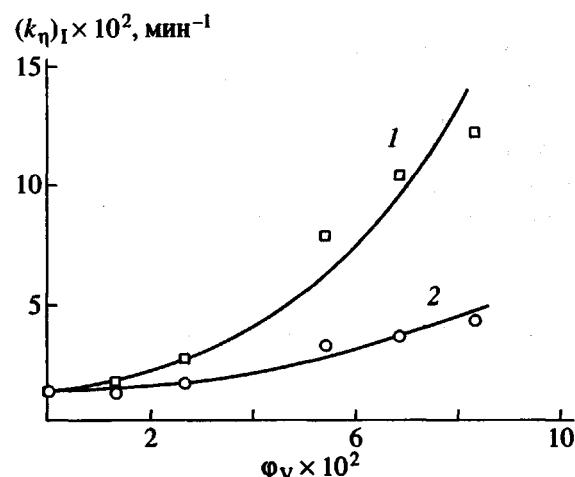


Рис. 3. Зависимость реокинетической константы $(k_\eta)_I$ начальных стадий процесса отверждения от объемного содержания Φ_V аэросилов А-175 (1) и МАС-200м (2).

найденным значением реокинетических констант $(k_\eta)_I$ для ненаполненной композиции (табл. 1). Это указывает на принципиальную возможность использования уравнения (6) для описания реокинетики наполненных эпоксиолигомерных систем.

Дополнительное структурирование полимерной системы при образовании физической сетки определенным образом сказывается на протекании релаксационных процессов при формировании полимерной матрицы и способствует более раннему переходу системы из вязкотекучего в вязкоупругое состояние – состояние геля [5]. Положение гель-точки можно характеризовать тре-

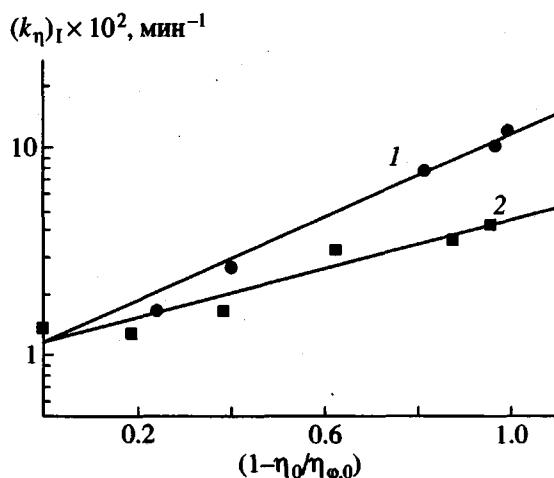


Рис. 4. Зависимость реокинетической константы $(k_\eta)_1$ от вязкости наполненных аэросилами А-175 (1) и MAC-200м (2) эпоксидных композиций в координатах уравнения (6).

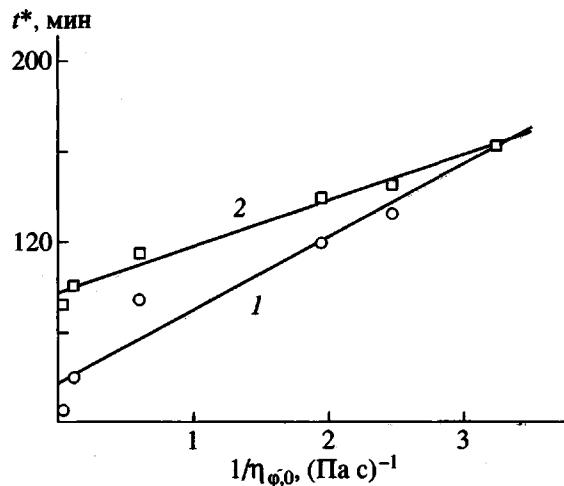


Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования t^* от начальной вязкости эпоксидных композиций с А-175 (1) и MAC-200м (2) в координатах уравнения (7).

мя параметрами – η^* , t^* и α^* , где η^* – условный уровень вязкости, достижение которого отвечает переходу системы в состояние геля; t^* – время гелеобразования; α^* – критическая конверсия, т.е. степень конверсии функциональных групп, при котором система переходит в состояние геля.

Таблица 2. Сопоставление параметров $k_{\eta,0}$, C , K_t и $K_{t,0}$ уравнений (6) и (7) для наполненных композиций

Наполнитель	$k_{\eta,0} \times 10^2$, мин^{-1}	C	K_t	$K_{t,0}$, мин
A-175	1.14	30.54	32.5	57
MAC-200м	1.16	15.93	21.0	97

Таблица 3. Значения t^* и α^* эпоксиаминных композиций, наполненных А-175 и MAC-200м при 333 К

Φ , мас. %	t^* , мин		α^*	
	A-175	MAC-200м	A-175	MAC-200м
0	164	164	0.61	0.61
2.5	134	147	0.59	0.59
5.0	121	140	0.58	0.61
10	100	114	0.55	0.58
12.5	60	100	–	–
15	46	93	0.43	0.57

В работе [16] время достижения гель-точки t^* определяли путем экстраполяции зависимости $\eta_{\phi,0}/\eta_\phi - t$ заключительного участка реокинетической кривой к нулевому значению: $\eta_{\phi,0}/\eta_\phi \rightarrow 0$ при $t \rightarrow t^*$. В настоящей работе также использован этот метод. Ошибка определения времени достижения гель-точки для исследованных систем не превышает ± 2 мин при коэффициенте парной корреляции не ниже 0.99. Полученные значения t^* приведены в табл. 3.

Анализ результатов измерений показывает, что время достижения гель-точки сильно зависит от состава системы (степени наполнения и природы наполнителя), причем, существует обратно пропорциональная зависимость между временем гелеобразования t^* и исходным уровнем вязкости олигомерной композиции $\eta_{\phi,0}$. На рис. 5 приведены зависимости $t^* - \eta_{\phi,0}^{-1}$ для исследованных систем. Как видно, во всех случаях эта зависимость носит линейный характер и аппроксимируется линейным уравнением

$$t^* = K_{t,0} + K_t \eta_{\phi,0}^{-1}, \quad (7)$$

где $K_{t,0}$ и K_t – некоторые постоянные. Рассчитанные из полученных зависимостей значения коэффициентов $K_{t,0}$ и K_t вместе с параметрами уравнения (6) приведены в табл. 2. Более низкие значения коэффициента $K_{t,0}$, который по физическому смыслу равен времени гелеобразования наполненной композиции с бесконечно большим уровнем начальной вязкости ($t^* \rightarrow K_{t,0}$ при $\eta_{\phi,0}^{-1} \rightarrow 0$), для систем, наполненных аэросилом А-175, ука-

зывают на более высокую структурообразующую способность этого наполнителя.

Путем экстраполяции представленных на рис. 1 реоинетических зависимостей $\eta(t)$ были найдены значения η^* , соответствующие времени достижения гель-точки t^* для композиций с различным объемным содержанием А-175 и МАС-200м. Из полученных данных следует, что значение η^* практически не зависит как от природы наполнителя, так и от его содержания в композиции, и равно $(5.38 \pm 0.95) \times 10^3$ Па с. Для ненаполненной композиции ЭД-20-ФДА эта величина несколько ниже и равна $(4.26 \pm 0.16) \times 10^3$ Па с. Близкие значения η^* для ненаполненной композиции и композиций с аэросилом являются основанием для того, чтобы ожидать уменьшения критической конверсии α^* по мере усиления физического структурирования системы при увеличении концентрации наполнителя. Полученные данные по кинетике расходования эпоксидных групп подтверждают это предположение.

На рис. 6 представлены зависимости глубины конверсии α от продолжительности отверждения t , полученные методом ДТА в изотермическом режиме при 333 К. Степень конверсии α рассчитывали как в работе [11], используя выражение

$$\alpha = Q/Q_\infty, \quad (8)$$

где Q – величина тепловыделения к моменту времени t ; Q_∞ – тепловой эффект процесса при полном исчерпании функциональных групп. Было принято значение $Q_\infty = 118$ кДж/моль эпоксидных групп, которое определено по площади ДТА-кривой в динамическом режиме при скорости нагревания 2.5 град/мин. Оно хорошо согласуется с литературными данными. Используя представленные на рис. 6 зависимости $\alpha(t)$, получили критические конверсии α^* , соответствующие времени достижения гель-точки t^* . Значения α^* приведены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что присутствие наполнителей с высокоразвитой поверхностью – аэросилов, благодаря формированию физической структурной сетки, выступающей в качестве матрицы для образования геля [3], способствует гелеобразованию на более ранних стадиях процесса и смещению α^* в область меньших значений степеней конверсии эпоксидных групп. Как и следовало ожидать, этот эффект особенно заметен для композиций, наполненных А-175, исходный уровень структурированности которых при одинаковом объемном наполнении существенно выше. Для композиций, наполненных МАС-200м, величина критической конверсии практически не зависит от его содержания в системе, хотя при вы-

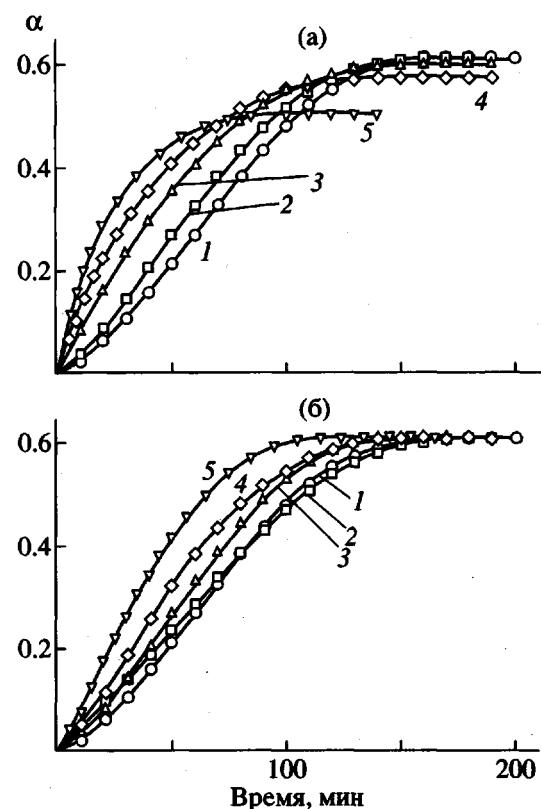


Рис. 6. Зависимость глубины превращения α от продолжительности отверждения эпоксидных композиций с различным содержанием аэросилов А-175 (а) и МАС-200м (б) (по данным ДТА-анализа). Содержание аэросила 0 (1), 2.5 (2), 5.0 (3), 10.0 (4) и 15.0 мас. % (5).

соком объемном наполнении можно говорить о тенденции к ее уменьшению. В случае ненаполненной композиции положению гель-точки отвечает $\alpha^* = 0.61$, что хорошо согласуется со значением $\alpha^* = 0.58$, полученным исходя из статистической теории гелеобразования [1]. При этом необходимо учитывать, что значение $\alpha^* = 0.58$ для системы, состоящей из эквифункциональных количеств диэпоксида и диамина, найдено в предположении равной реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп и при отсутствии таких усложняющих процесс формирования полимерной сетки обстоятельств, как эффекты замещения, реакции циклизации и т. д. Естественно, в реальных системах упрощающие условия не выполняются, поэтому точка геля для реальных систем может несколько отклоняться от расчетной величины в ту или иную сторону [5].

Путем наложения кривых $\eta_\phi = f(t)$ (рис. 1) и $\alpha = f(t)$ (рис. 6) получены обобщенные зависимости текущего значения эффективной вязкости системы η_ϕ от степени конверсии эпоксидных групп

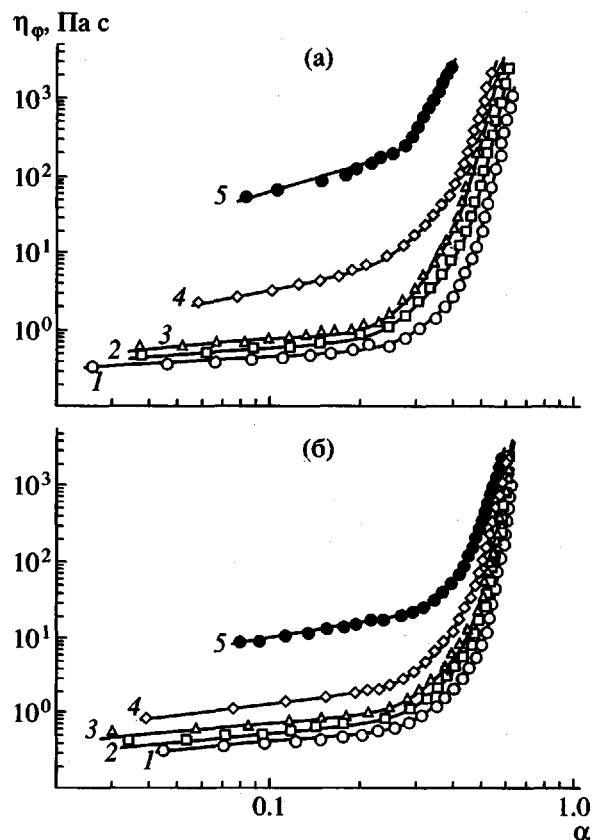


Рис. 7. Зависимость вязкости от глубины превращения при отверждении эпоксидных композиций с различным содержанием аэросилов А-175 (а) и МАС-200м (б). Содержание аэросила 0 (1), 2.5 (2), 5.0 (3), 10.0 (4) и 15.0 мас. % (5).

для композиций с различным содержанием аэросилов. Эти зависимости представлены в логарифмических координатах на рис. 7.

Как видно, для всех исследованных систем, зависимость $\eta_\phi(\alpha)$ описывается кривой с двумя четко идентифицируемыми начальным и конечным линейными участками, которые соответствуют двум стадиям процесса с различным механизмом структурообразования. Начальный линейный участок ($\alpha < 0.3$) со слабо выраженной зависимостью $\eta_\phi(\alpha)$ соответствует стадии образования преимущественно линейного полимера [11]. Степень превращения, ограничивающая область линейного полиприсоединения, при повышении содержания наполнителя постепенно уменьшается. Второй линейный участок кривой отвечает завершающей стадии формирования сетчатого полимера. Для этой области характерным является резкий рост степени структурированности системы (уровня эффективной вязкости) при относительно небольшом повышении степени конверсии эпоксидных групп.

Таким образом, введение высокоструктурирующих наполнителей (аэросилов) в эпоксиолигомерную композицию существенно влияет на физико-химические закономерности формирования эпоксидного полимера. Наполнитель оказывает ускоряющее влияние на реокинетику отверждения, причем существует корреляция между величиной реокинетической константы и степенью структурированности исходной олигомерной композиции. Образование физической сетки коагуляционного типа из частиц наполнителя способствует формированию геля на более ранних стадиях отверждения. Существует обратная зависимость между исходным уровнем структурированности системы (величиной эффективной вязкости) и временем достижения гель-точки. При этом степень конверсии эпоксидных групп, соответствующая достижению гель-точки, понижается при повышении содержания наполнителя в системе. Особенно заметно этот эффект проявляется при введении в систему аэросила с гидрофильной поверхностью А-175.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
3. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 1.
4. Деев И.С., Кобец Л.П. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 650.
5. Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 624.
6. Васильев В.Г., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Папков В.С., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 242.
7. Смирнов Ю.Н., Джавадян Э.А., Голодкова Ф.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1031.
8. Крисюк Б.Э., Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1598.
9. Закордонский В.П. // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. № 2: С. 211.
10. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.

11. Закордонский В.П., Складанюк Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1104.
12. Poslynki A.J., Ryan M.E., Gupta R.K., Sechadri S.G., Frechette F.J. // J. Rheologie. 1988. V. 32. № 7. P. 703.
13. Жданов В.Г., Старов В.М. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 6. С. 771.
14. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных материалов. М.: Химия, 1988.
15. Закордонский В.П.// Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 3. С. 64.
16. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Смирдуков Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 535.

On the Role of Physical Structurization in the Formation of Filled Epoxy Polymers

V. P. Zakordonskii and R. V. Skladanyuk

*Lviv State University,
ul. Kirila i Mefodiya 6, Lviv, 79005 Ukraine*

Abstract—The formation of epoxy–amine polymers filled with A-175 and MAS-200m aerosils was studied by rotary viscometry and differential thermal analysis. It was demonstrated that the presence of a filler causes an increase in the rate of curing and that there is a correlation between the rheokinetic constant and the viscosity of the initial composition. The structurization of the initial oligomer composition by the filler via the formation of a physical network of coagulation type results in a sharp decrease in the gelation time. The time of gelation is inversely proportional to the initial viscosity. For filled compositions, the point of gelation is attained at lower extents of conversion in comparison with unfilled compositions.