

УДК 541.64:678.686

Совместимость компонентов и фазовое разделение в процессе формирования эпоксидно-каучуковых композиций

В.В. Мужев, В.П. Бойко, В.Д. Мышак, В.К. Грищенко, А.Е. Нестеров

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48 Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Представлены результаты исследований фазового состояния и фазового разделения в процессе реакции отверждения эпоксидно-каучуковых композиций. Приведены фазовые диаграммы смесей эпоксидных смол с модификаторами – низкомолекулярными каучуками разного химического строения и с различными концевыми группами. Рассмотрены особенности индуцированного реакцией отверждения фазового разделения и формирования структуры в таких системах в зависимости от состава исходных смесей, температуры отверждения и активности отвердителя, а также способы управления этими процессами. Показано, что в зависимости от химического строения, типа функциональности эпоксидной смолы и каучука, смеси могут быть как с ВКТС, так и с НКТС, чем обусловлен выбор температур отверждения, концентрации исходных смесей и типа отвердителя.

Ключевые слова: эпоксидно-каучуковые композиции, индуцированное реакцией фазовое разделение, структура, свойства.

Введение.

Эпоксидные сетчатые полимеры обладают рядом ценных свойств, среди которых высокая прочность, стойкость к перепадам температур и к агрессивным компонентам окружающей среды и т.п. Однако, во многих случаях хорошо известны недостатки материалов на их основе. Это их жесткость и хрупкость, которые увеличиваются с ростом плотности сшивки, что ограничивает их применение в качестве покрытий, клеев и др., при переменных нагрузках, значительных перепадах температур и т.д. Для устранения этих недостатков и улучшения физико-механических характеристик таких материалов в них вводят соответствующие модификаторы, чтобы получать многофазные смеси и таким образом усилить их эластичность, ударопрочность и прочие свойства. В качестве таких модификаторов используют добавки низкомолекулярных каучуков и других эластомеров, термопластов [1–4]; также получают ВПС с полиуретанами [5].

Применяют новый тип усиливающих модификаторов на основе сверхразветвленных наноразмерных полимеров, в частности, полиэфиров [6, 7]. Гиперразветвленные полиэферы с концевыми гидроксид-, карбокси- и эпоксидными группами обеспечивают низкую вязкость смесей. Небольшого количества одного из таких полиэфиров достаточно для значительного усиления ударопрочности без потери жесткости и температуры стеклования [8–10]. Одной из ключевых

особенностей гиперразветвленных полимеров является их высокая разветвленность, образованная разветвляющимися повторяющимися единицами, с высокой функциональностью концевых групп, локализованных на поверхности наноразмерных полимеров с архитектурой типа ядро–оболочка. Так как их высоко-разветвленная архитектура препятствует образованию сетки зацеплений, они обладают низкой вязкостью в расплавах и растворах, а также высокой растворимостью даже при значительной величине молекулярной массы.

Модифицированные каучуками эпоксидные композиции обладают рядом преимуществ по сравнению с материалами на основе индивидуальных каучуков и эпоксидных олигомеров, в частности повышенной ударопрочностью и эластичностью. Как правило, реакция отверждения эпоксидаановой смолы в таких системах происходит при постоянной температуре. В начале реакции отверждения система является однофазной. В ходе реакции ее молекулярная масса непрерывно увеличивается, достигая значений, при которых начинается фазовое разделение из-за уменьшения комбинаторной энтропии смешения. Такие системы рассматриваются как последовательные полу-ВПС с индуцированным реакцией фазовым разделением [11]. Комбинация эластомерного и термопластичного полимеров для таких полу-ВПС может привести к

формированию материалов со свойствами от усиленных эластомеров до ударопрочных пластиков. Свойства таких систем определяются совместимостью компонентов, а также особенностями процессов фазового разделения, определяющими формирование фазо-разделенных структур, что, в свою очередь, зависит от кинетических факторов реакций их формирования [12]. В отличие от обычных смесей линейных полимеров, в процессе формирования полу-ВПС химические реакции и фазовое разделение протекают одновременно, и физическое состояние системы претерпевает сложные изменения: от однофазной жидкости к фазо-разделенной жидкости и, наконец, к фазо-разделенному сетчатому и застеклованному материалу. Процесс развития структуры может быть описан как состоящий из начала фазового разделения, желатинизации, фиксации фазо-разделенной структуры и застекловывания. В фазо-разделенных полу-ВПС степень усиления физических и механических свойств зависит от числа частиц, их размера, распределения частиц модификатора по размерам и от межфазной адгезии [11].

Процессы индуцированного реакцией фазового разделения и формирования структуры при получении полу или полных ВПС являются предметом многих исследований [12, 13]. Известно, что в зависимости от состава смеси фазовое разделение может начинаться в двух областях фазовой диаграммы: метастабильной (между бинодалью и спинодалью), или в области неустойчивых состояний (выше бинодали для систем с нижней критической температурой смешения (НКТС) или ниже бинодали для систем с верхней критической температурой смешения (ВКТС)) (рис. 1).

В метастабильной области фазовой диаграммы фазовое разделение осуществляется по механизму нуклеации и роста. Результатом этого механизма фазового разделения является формирование системы типа капли в матрице. При этом состав капель не

изменяется, а изменяются их размеры. Фазовое разделение по спинодальному механизму начинается с образования бинепрерывной взаимосвязанной периодической структуры, которая постепенно сдвигается к капельной в результате распада спинодальных структур на последних стадиях фазового разделения из-за увеличения межфазного натяжения. Эти два типа механизма фазового разделения детально описаны в книге [14]. В зависимости от механизмов фазового разделения в таких системах будет формироваться та или иная надмолекулярная структура, а, следовательно, и их физико-механические характеристики.

Эпоксидные композиции, формирующиеся с добавками различных полимерных модификаторов, относятся к классу полу-ВПС последовательного отверждения [13]. Из сказанного выше следует, что при формировании композиций на основе эпоксидиановых смол с модификаторами в первую очередь необходимы сведения о совместимости исходных компонентов. Поскольку исходные эпоксидно-каучуковые композиции относятся к классу олигомерных смесей, характеризующихся как ВКТС, так и НКТС, при выборе условий их формирования (состава смеси, температуры проведения реакции отверждения, а также прогнозирования возможного механизма индуцированного реакцией фазового разделения и т.п.) желательно располагать фазовыми диаграммами исходных смесей. В литературе достаточно много работ по исследованию термодинамической совместимости, в частности, по получению фазовых диаграмм для смесей олигомеров разной природы, однако такие фазовые диаграммы имеются лишь для небольшого количества эпоксидно-каучуковых композиций.

Диаграммы фазового состояния эпоксидно-каучуковых смесей.

Во многих случаях о совместимости компонентов в смесях полимеров обычно судят по экспериментально определяемым термодинамическим характеристикам смесей, таким, например, как параметр термодинамического взаимодействия полимер-полимер χ_{23} , величина и знак свободной энергии смешения, наличие одной температуры стеклования и др.

Пожалуй, к одной из первых работ по исследованию термодинамической совместимости компонентов в эпокси-каучуковых композициях следует отнести работу А. А. Тагер с сотрудниками [15], в которой определили концентрационные зависимости основных термодинамических функций смешения для системы эпоксидный олигомер – полимерный бутадиен-акрилонитрильный каучук. Во всей области составов изменение свободной энергии смешения (ΔG) оказалось отрицательным (что является необходимым, но недостаточным критерием совместимости [14]), но в некоторой области концентраций на кривой зависимости ΔG от состава имелся выпуклый участок, что, по мнению авторов, свидетельствовало об ограниченной взаимной

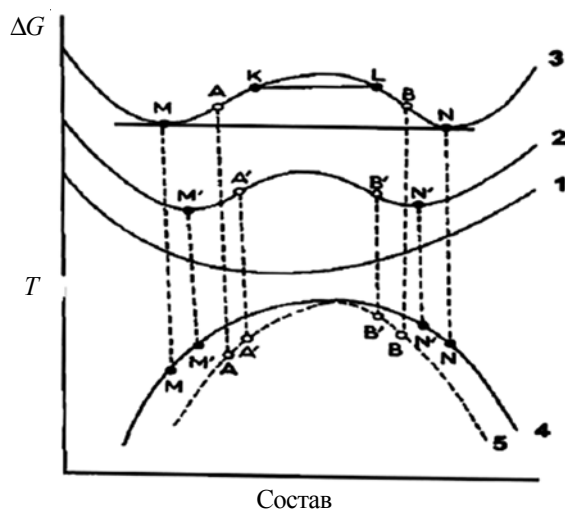


Рис. 1. Зависимость свободной энергии смешения (ΔG) от состава смеси при постоянных P и T (1–3) – бинодаль, 4 – спинодаль

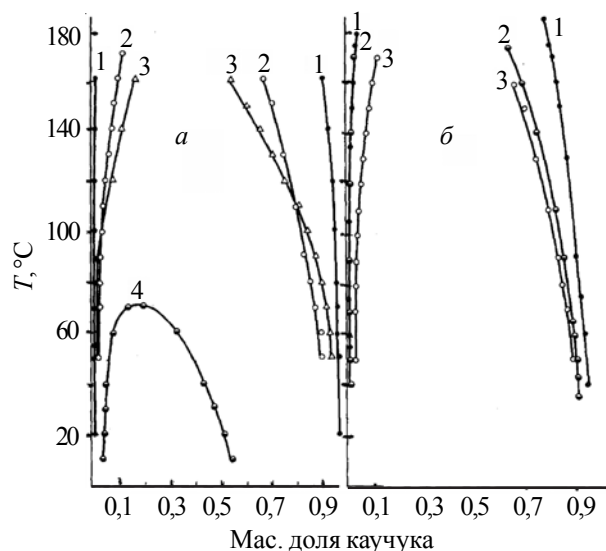


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем ЭД-20-каучук (а): 1-ПБ; 2-ОБ-ОН; 3-ОБ-СООН; 4-СКН-8; (б): 1-ПДИ-1; 2-ПДИ-3А; 3-ОБ-ОН [16]

растворимости компонентов. И действительно, как было показано позже в работе [16], это система с ВКТС.

В принципе, если имеется возможность определить значения ΔG (которые можно получить, например, по методу А. А. Тагер [17]), то точки на бинадали и спинодали определяют дифференцированием кривых $\Delta G=f(\phi_2)$, полученных при разных температурах. Две точки на зависимости $\Delta G=f(\phi_2)$, которые имеют общую касательную (сопряженные точки), дают точки бинадали, а экстраполированные зависимости $d^2\Delta G/d\phi_2^2=f(1/T)$ при данной концентрации к $d^2\Delta G/d\phi_2^2=0$ – точки спинодали (рис. 1). При наличии зависимостей параметров термодинамического взаимодействия (χ_{23}) в широком диапазоне температур рассчитывают зависимости $\Delta G=f(\phi_2)$ по формуле:

$$\Delta G/RT=[(\phi_2/m_2)\ln\phi_2+(\phi_3/m_3)\ln\phi_3+\chi_{23}\phi_2\phi_3],$$

где: ϕ_i – объемная доля i -того компонента; m_i – число сегментов в i -том компоненте, и далее получают бинадали и спинодали.

В работе [16] фазовые диаграммы были получены для смесей ЭД-20 ($M_n=400$) с каучуками разной химической природы, гидроксильными и карбоксильными концевыми группами (рис. 2).

Как видно из рис. 2, это смеси с ВКТС. Для смесей ЭД-20 с полибутадиеном (ПБ), олигобутадиенами (ОБ) как с концевыми гидроксильными (ОБ-ОН), так и с концевыми карбоксильными группами (ОБ-СООН), блоксополимера бутадиена с изопреном (4 : 1) с концевыми ОН-группами (ПДИ-1), блоксополимера бутадиена с изопреном (4 : 1) с концевыми уретанэпоксидными группами (ПДИ-3А), ветви бинадали, практически для всех этих смесей, прижаты к оси температур, что свидетельствует о полной их несовместимости с ЭД-20 при приемлемых температурах. Лишь смеси ЭД-20 с бутадиен-акрилонитрильными каучуками (СКН –

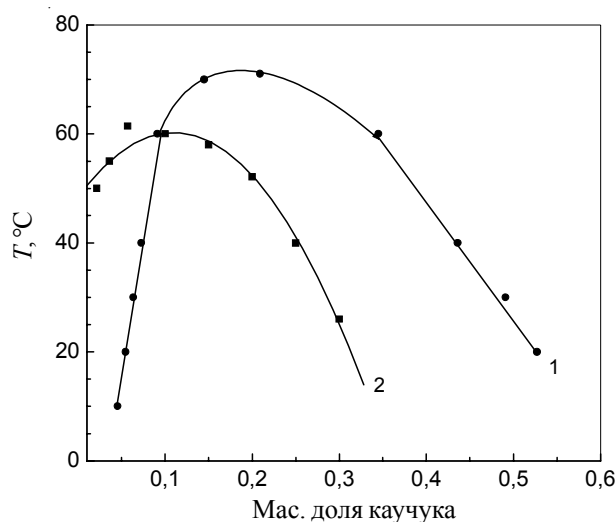


Рис. 3. Диаграммы фазового состояния смесей: 1 – ЭД-20-СКН-8; 2-Епон-828-СКН-17 [16, 18]

число, содержание акрилонитрила, %) с концевыми карбоксильными группами занимают широкую область совместимости, причем совместимость увеличивается в ряду СКН-8 → СКН-14 → СКН-40. Последние два каучука совместимы при комнатной температуре при всех составах смеси. Диаграмма фазового состояния с ВКТС для смеси эпоксидиановой смолы Епон-828 (Shell Co) ($M_n=380$) с бутадиен-акрилонитрильным каучуком СКН-17 ($M_n=3500$) с концевыми карбоксильными группами была получена в работе [18]. На рис. 3 представлена эта диаграмма для сравнения с полученной в [16] для ЭД-20 с СКН-8.

Видно, что с увеличением содержания акрилонит-

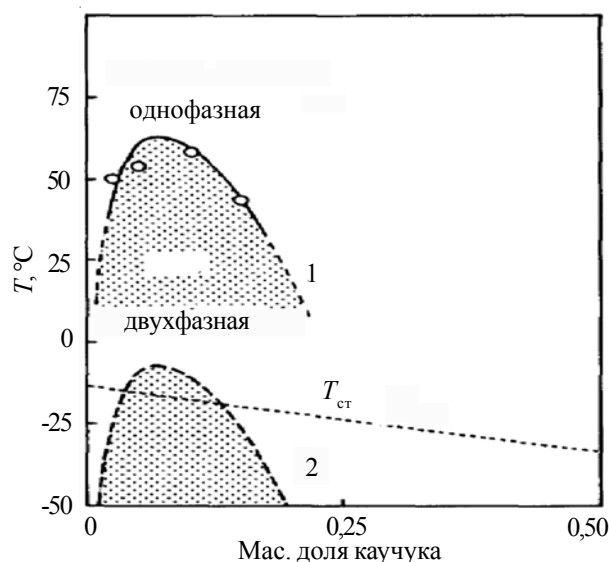


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния для смесей Epicate-828 с СКН с карбоксильными (1) и аминными (2) концевыми группами. Схематическое представление изменения диаграммы фазового состояния и $T_{ст}$ в процессе отверждения [20]

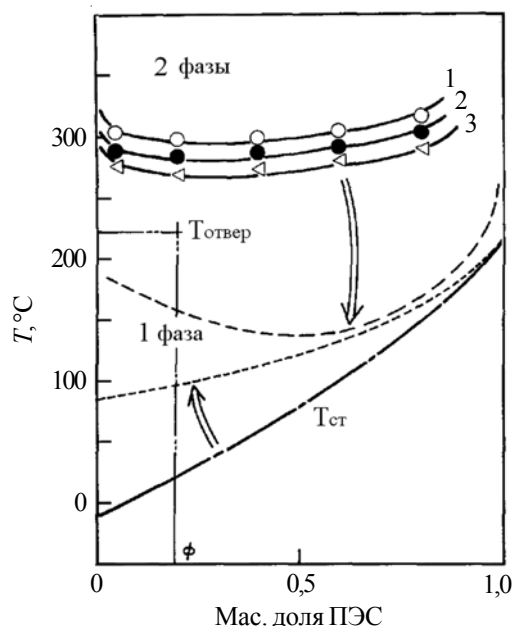


Рис. 5. Диаграмма фазового состояния смеси тетрафункциональной эпоксидной смолы с ПЭС. Скорость нагрева: 1–10 °С/мин; 2–5 °С/мин; 3 – экстраполирована к нулевой скорости нагрева [21]

рильных звеньев в бутадиен-акрилонитрильном каучуке критическая температура понижается. Авторы работы [16] отмечают, что смеси ЭД-20 с СКН-14 ($M_n=3100$) и СКН-40 ($M_n=1500$) полностью смешиваются уже при комнатной температуре. Для такой же смеси диаграмма фазового состояния с ВКТС получена и в работе [19], а для смеси эпоксиановой смолы Epicote-828 (Yuka-Shell Epoxу Co) с СКН-17 ($M_n=3500$) с концевыми карбоксильными группами и смеси эпоксиановой смолы с СКН-16,5 ($M_n=3500$) с концевыми аминными группами была получена в работе [20] (рис. 4). Как видно из рисунка, замена карбоксильных концевых групп на аминные существенно понижает критическую температуру смешения эпоксиановой смолы с этим каучуком.

Диаграмма фазового состояния смеси тетрафункциональной смолы (Epicote-604) тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан с полиэфирсульфоном (ПЭС) ($M_n=17000$) приведена на рис. 5 [21], а для смеси Epicote-828 с ПЭС – на рис. 6 [22].

Как видно из рис. 5, 6 – это системы с НКТС. Смеси эпоксидной смолы разного химического строения и функциональности с тем же ПЭС и с такой же молекулярной массой существенно изменяют как форму диаграммы фазового состояния, так и критический состав исходной смеси.

Совместимость ряда эпоксиановых смол (DER-332, DER-337, Araldite-GY250, Araldite-GY280) с бутадиен-акрилонитрильными статистическими сополимерами (Hycar BF Goodrich) (10, 18 и 26 % АН) с концевыми карбоксильными группами исследовали авторы работы

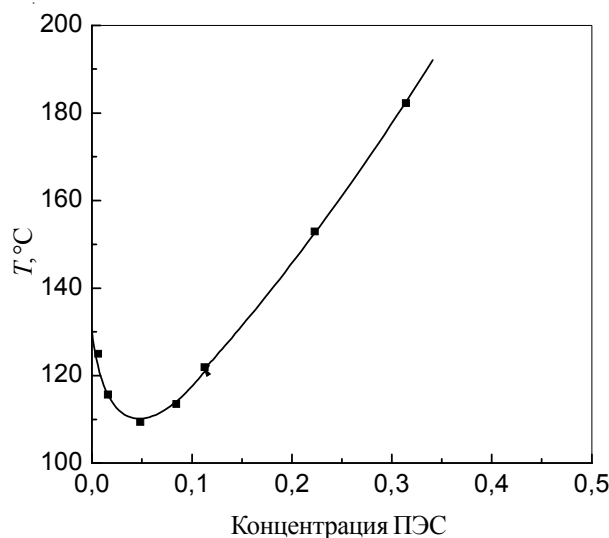


Рис. 6. Диаграмма фазового состояния смеси Epicote-828 – ПЭС [22]

[23]. Показано, что совместимость очень чувствительна к молекулярной массе эпоксианового олигомера и возрастает с увеличением содержания акрилонитрильных звеньев в сополимере и с ростом параметра растворимости. Авторы применили теорию Флори-Хаггинса для получения критических точек, кривых сосуществования и оценки параметров взаимодействия на единицу объема (Δ) и нашли корреляцию типа $\Delta = \Delta_0 + \Delta_1 T$ с отрицательным значением Δ_1 . Использование каучука в качестве аддукта с эпоксиановым олигомером увеличивает совместимость, что объясняется влиянием сополимера (аддукта) на совместимость.

Сильное влияние содержания акрилонитрила на совместимость эпоксианового олигомера (Epon-828) с аналогичными бутадиен-акрилонитрильными сополимерами (10 и 17 % АН) с концевыми карбоксильными группами методом светорассеяния обнаружили и авторы работы [24]. Особенно сильное влияние на смешение оказывает концентрация акрилонитрила вблизи критического состава смеси. Кривые точек помутнения имеют очень асимметричную форму, которая оказалась благоприятной для получения твердой, но ударопрочной структуры.

Влияние молекулярной массы эпоксианового олигомера на совместимость с каучуком исследовали авторы работы [25] на примере смесей смолы E-51 ($M_n=380$) и E-39-D ($M_n=496$) (Jiaxing Chemicals) с бутадиен-акрилонитрильным сополимером (15,4 % АН) ($M_n=1700$) с концевыми гидроксильными группами. Методом светопропускания для этих смесей получены диаграммы фазового состояния. Авторы отмечают, что с увеличением молекулярной массы олигомера увеличивается и содержание вторичных гидроксильных групп, но это не приводит к значительному изменению параметра растворимости в отличие от увеличения молекулярной массы.

Динамика индуцированного реакцией фазового разделения и формирования структуры эпоксидно-каучуковых композиций.

В зависимости от состава смеси фазовое разделение может начинаться в двух областях фазовой диаграммы: метастабильной (между бинодалью и спинодалью) или нестабильной (выше спинодали для системы с НКТС или ниже спинодали для системы с ВКТС). В метастабильной области фазовое разделение происходит по механизму нуклеации и роста. Новая фаза формируется из малых зародышей, концентрация и размеры которых увеличиваются в течение реакции. В нестабильной области флуктуации концентрации де локализованы и нет термодинамических барьеров для фазовых превращений, что приводит к спонтанному фазовому разделению. На начальных стадиях фазового разделения нет четких границ между фазами. Этот процесс называется спинодальным [14].

Процессы фазового разделения как по механизму нуклеации и роста, так и по спинодальному, как правило, являются диффузионно-контролируемыми процессами. Обычная форма формирующейся структуры через нуклеацию и рост – капли в матрице. Состав капель постоянный, в то время как изменяются их размеры. В реакционных смесях в ходе реакции система переходит в область метастабильного состояния (при некритическом составе) и фазовое разделение вначале начинается по механизму нуклеации и роста. В этой области любое фазовое разделение будет останавливаться, если вязкость системы достигает критического значения. В этом случае фазовое разделение по механизму нуклеации и роста начинается и заканчивается в метастабильной области. Когда система находится в некритической точке и в процессе реакции входит в область неустойчивых состояний, проходя спинодаль прежде, чем начнется замораживание структуры при стекловании или гелеобразовании, то в данном случае фазовое разделение будет осуществляться в две стадии последовательно по двум механизмам: сначала по механизму нуклеации и роста, а затем – по спинодальному. Следовательно, фазовое разделение такой системы – сложный процесс, включающий временно-зависимую термодинамику, кинетику и вязкость системы. Эти параметры были положены в основу работы [26] для прогнозирования возможной морфологии такого рода систем. Рассмотрим более детально эту работу, в которой авторы показали, что в таких системах (однофазных или многофазных) структура может быть получена через контроль скорости отверждения. Авторы схематически рассмотрели возможность получения четырех классов структуры отвержденного продукта в любой такой смеси: 1 – совместимой и однофазной; 2 – несовместимой и однофазной; 3 – совместимой и многофазной и 4 – несовместимой и многофазной. Для этого они использовали две независимые переменные в динамике процесса отверждения: критическую

молекулярную массу формирующейся сетки ($M_{крит,терм}$), при которой $\Delta G=0$, и критическую молекулярную массу ($M_{крит,\eta}$) при $\eta_{крит}$, когда линейный компонент полностью заморожен в сетчатой матрице. Ниже приводятся различные корреляции этих значений.

Случай 1. $M_{крит,терм} = M_{крит,\eta}$. Фазовое разделение становится термодинамически благоприятным, но полностью останавливается после этой точки из-за высокой вязкости. Конечная, отвержденная система будет гомогенной морфологически, но несовместимой с термодинамической точки зрения.

Случай 2. $M_{крит,терм} < M_{крит,\eta}$. Система благоприятна для фазового разделения, потому что вязкость относительно низкая в начале процесса. Структура конечного продукта двухфазна. Однофазную морфологию очень трудно получить изменением скорости отверждения.

Случай 3. $M_{крит,терм} > M_{крит,\eta}$. Термодинамическая совместимость достигается выше $M_{крит,\eta}$. Смеси гомогенны морфологически, но несовместимы термодинамически (случай так называемой «замороженной совместимости»).

Случай 4. $M_{крит,терм} \gg M_{крит,\eta}$. Система полностью совместима морфологически и термодинамически.

Случай 5. $M_{крит,терм} < M_{крит,\eta}$. Фазовое разделение возможно, но затруднено, потому что вязкость системы приближается к критической. Таким образом, оно будет неполным и зависит от скорости реакции, т.е. конечная фазовая структура системы будет контролироваться скоростью реакции.

Эти же авторы также показали, что контролируя скорость отверждения, можно получить не только различные морфологические структуры, но также изменить оптические свойства сформированного продукта от полностью мутного до практически прозрачного.

Фазовое разделение в эпоксидно-каучуковых композициях, в которых формируются глобулярные непрерывные структуры, исследовано во многих работах [22, 27, 28]. Время начала фазового разделения при отверждении пиридином смесей смолы Ероп-828 с бутадиен-акрилонитрильными сополимерами (10 и 17 % АН) с концевыми карбоксильными группами при $T=120^\circ\text{C}$ исследовали и авторы работы [24]. Время начала фазового разделения прогрессивно сокращалось с увеличением содержания каучука. Кроме того, хотя рост фазо-разделенных доменов и останавливается при начале гелеобразования, составы внутри доменов продолжают изменяться далеко за точкой геля.

Бимодальное фазовое разделение в процессе реакции отверждения метилтетрагидрофталевым ангидридом смесей смолы Е-51 ($M_n=380$) и Е-39-D ($M_n=496$) с бутадиен-акрилонитрильным сополимером (15,4 % АН) ($M_n=1700$) с концевыми гидроксильными группами методом малоуглового рассеяния света обнаружили и

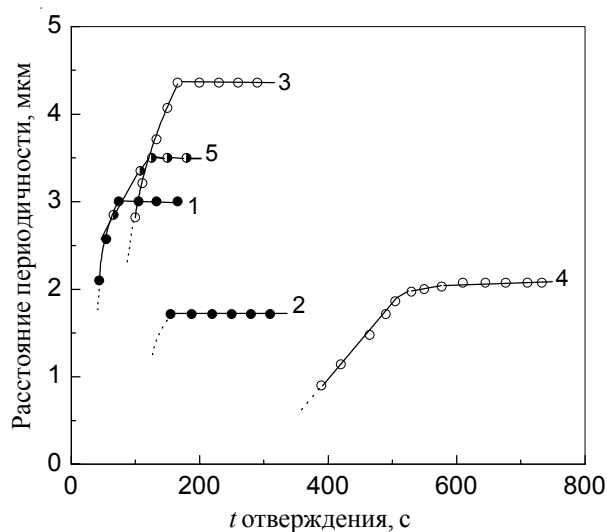


Рис. 7. Изменение расстояний периодичности в смеси Epicote-828/ПЭС/ДДМ состава 100/50/26, отверждающейся при $T=200$ (1) и 170 °C (2); и состава 100/30/26, отверждающейся при $T=170$ (3) и 140 °C (4) [22]. Здесь же приведена аналогичная зависимость для смеси тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан /ПЭС/ дициандиамид состава 100/25/5, отверждающейся при $T=220$ °C (5) [21]

авторы работы [25]. Двойные максимумы угловой зависимости светорассеяния авторы объяснили двухстадийным механизмом фазового разделения в процессе реакции: сначала фазовое разделение начинается по механизму нуклеации и роста, а затем – по механизму спиноподобного распада.

Развитие типичных взаимосвязанных глобулярных структур в процессе реакции отверждения в смеси эпоксидиановой смолы Epicote-828 (Yuka-Shell Epoxy Co) ($M_n=380$), полиэфирсульфона (Vitrex-4100G) ($M_n=17700$) (ПЭС) и ароматического амина (4,4'-диаминодифенилметан) (ДДМ), где ПЭС являлся матрицей, методами светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было исследовано авторами работы [22]. В начале фазового разделения появляется кольцеобразное гало светорассеяния, свидетельствующее о развитии регулярной фазо-разделенной структуры. В течение процесса отверждения расширяются границы гало, а его диаметр уменьшается, что является характеристикой спиноподобного механизма фазового разделения. Величина расстояний периодичности в фазо-разделенной структуре увеличивается со временем реакции до определенного предела, а потом не изменяется, свидетельствуя о том, что дальнейшее развитие периодичной структуры приостанавливается сшивкой или уплотнением ПЭС-обогащенной фазы, из-за приближения к T_{cm} (рис. 7).

Глобулы, диаметром до нескольких микрометров и, возможно, с однородным распределением по размерам видны на микрофотографиях. Частицы связаны друг

с другом. Вероятность развития такой взаимосвязанной периодической глобулярной структуры была объяснена следующим. После температурного скачка до температуры отверждения в первоначально гомогенной смеси фазовое разделение будет начинаться по спиноподобному механизму, что приводит к формированию со-непрерывной структуры. Фазовое разделение протекает в ходе реакции с увеличением расстояний периодичности, хотя структура сама по себе не изменяется. В некий момент фазовая непрерывность будет разрушаться из-за увеличения межфазного натяжения с образованием дисперсной каплеподобной морфологии. Однако если сетка уже образовалась в эпоксидно-обогащенной фазе, то полного разрушения структуры не происходит, в результате чего и формируется взаимосвязанная глобулярная структура. Если разрушение структуры происходит раньше образования такой сетки, то диспергированные капли увеличиваются в размерах без изменения их местоположения, потому что они диспергированы в матрице ПЭС-обогащенной фазы с низкой подвижностью (высокая T_{cm}). Растущие капли, наконец, контактируют друг с другом, формируя глобулярную структуру. Таким образом, оба пути приводят к формированию взаимосвязанной глобулярной периодичной структуры. Однако расстояния периодичности в структуре будут зависеть от скорости процесса: первый приводит к коротким расстояниям периодичности, а второй – к длинным. Первый путь реализуется, когда образующим компонентом является ПЭС и/или отверждение происходит при низкой температуре. Такие особенности формирования структуры позволяют получать системы с различными расстояниями периодичности. Так, чтобы получать структуры с более короткими

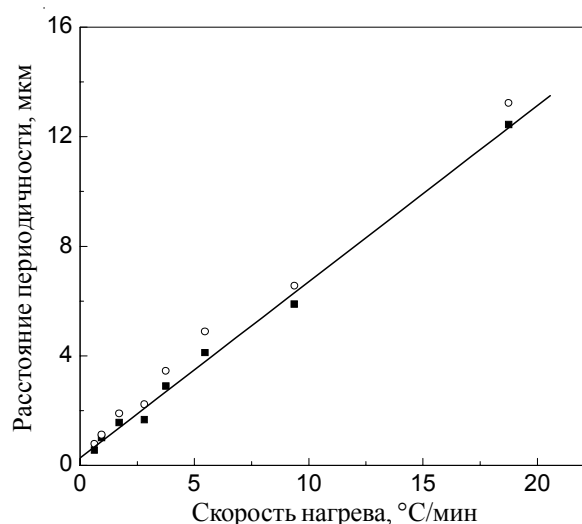


Рис. 8. Изменение глобулярной структуры, определенное методом светорассеяния, от скорости нагревания отверждающейся смеси Epicote-828/ПЭС/ДДМ: расстояния периодичности (черные точки), диаметр глобул (светлые точки) [22]

расстояниями периодичности, созревание фазо-разделенной структуры должно быть заторможено образованием сетки на ранних стадиях фазового разделения. Это может быть осуществлено понижением температуры отверждения (рис. 7) (приближением к T_{cm}). В этом случае скорость фазового разделения уменьшается больше, чем скорость реакции (примерно в два раза при изменении температуры на 10 °C). Было показано, что расстояния периодичности практически не изменяются ни при доотверждении при температуре, превышающей T_{cm} , ни при последующем нагревании, даже при значительно превышающих T_{cm} температурах. Исследования зависимости величины расстояний периодичности и диаметра капель от скорости изменения температуры показали, что эти параметры изменяются линейно (рис. 8) [22]. Так, например, при медленном повышении температуры отверждения формируется структура с короткими расстояниями периодичности и меньшими диаметрами частиц, потому что в этом случае система отверждается более длительное время при пониженной температуре с меньшей подвижностью цепей, и наоборот (рис. 8). Также было показано, что модифицированная ПЭС эпоксидиановая смола с взаимосвязанной глобулярной структурой обладает большей прочностью не только при растяжении, но и при сдвиге, чем немодифицированная.

В работе [20] исследовали динамику процесса индуцированного реакцией фазового разделения смеси с ВКТС той же эпоксидиановой смолы с каучуком СКН-17 ($M_n=3500$) с концевыми карбоксильными группами и смеси эпоксидиановой смолы с каучуком СКН-16,5 ($M_n=3500$) с концевыми аминными группами

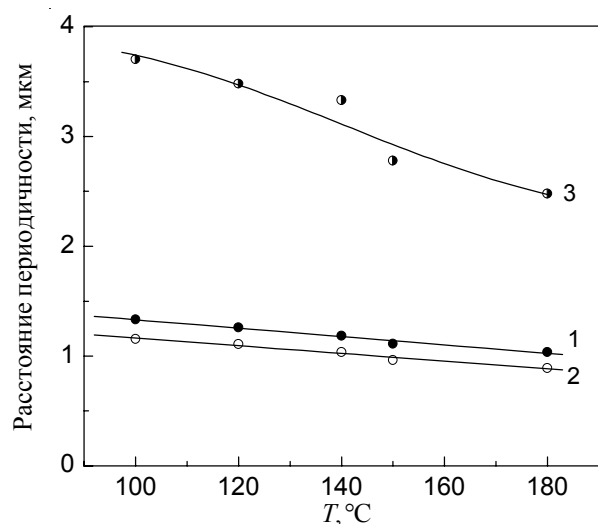


Рис. 9. Расстояния периодичности, определенные методом светорассеяния, отверждающейся смеси Epicote-828/СКН/Versamid состава 100/30/50 (темные точки) (1) и состава 100/11,9/50 (светлые точки) (2), а также смеси Epicote-828/СКН/ДДМ состава 100/10/26 (полутемные точки) (3) [20]

с использованием отвердителей с высокой (Versamid125) и значительно более низкой (ДДМ) реакционной способностью при разных температурах отверждения. Как и в смесях с ПЭС, фазовое разделение происходит по спиновальному механизму с формированием взаимосвязанной капельной структуры. Отверждение при температуре выше 100 °C приводит к формированию доменной капельной структуры с однородными размерами. При высокой скорости отверждения образуются домены меньших размеров (рис. 9).

Использование же отверждающего агента с низкой реакционной способностью приводит к формированию структуры с бимодальным распределением доменов по размерам. При низкой температуре отверждения (комнатной) формируется двухфазная со-непрерывная доменная структура. Изменение доменной двухфазной структуры отвержденной смолы было объяснено схемой фазового разделения, основанного на спиновальном механизме. При быстром отверждении сферические домены с однородными размерами диспергированы регулярно в матрице. В работе [22] предложена модель формирования сферических доменов на основе предположения, что фазовое разделение осуществляется по спиновальному механизму и что сферические домены являются результатом фиксации морфологии на последней стадии фазового разделения. В отличие от этого авторы работы [29] предложили модель модификации эпоксидиановой смолы каучуком на основе механизма нуклеации и роста с начальным составом смеси, меньшим критического, для объяснения формирования структуры с бимодальным распределением доменов по размерам в таких системах, и протестировали ее на примере отверждающейся смеси эпоксидиановой смолы Araldit-GY 250 (Ciba-Geigy), бутадиен-акрилонитрильный статистический сополимер ($M_n=3700$) (Nycar BF Goodrich) (26 % АН)

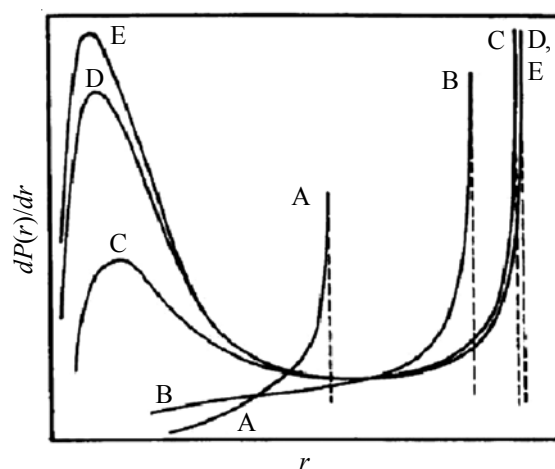


Рис. 10. Распределение дисперсных доменов по размерам для разных конверсий (p) эпоксидиановой смолы: 0,255 (А); 0,295 (В); 0,395 (С); 0,495 (D) и 0,595 (Е) [29]

с концевыми карбоксильными группами и отвердителем – диаминодифенилсульфоном (ДДС). Рассчитали бинадали, спинодали и зависимости распределения частиц по размерам от степени конверсии (рис. 10).

Было показано, что в начале фазового разделения наблюдается очень резкий рост скорости нуклеации. При дальнейшем протекании реакции наблюдается быстрый рост больших частиц, в то время как малые частицы появляются в виде хвоста на кривой распределения частиц по размерам. Как только система приближается к гель-точке, рост больших частиц затормаживается, а концентрация малых частиц увеличивается. Это обусловлено тем, что скорость роста частиц обратно пропорциональна их размерам. В результате этих процессов формируется система с бимодальным распределением доменов по размерам, причем малые домены распределены среди больших доменов. Возможность экспериментального обнаружения бимодального распределения по размерам в смесях эпоксидных смол с другими полимерами показана в работах [28, 29]. Авторы предположили, что в рамках предложенных моделей можно описать эволюцию обоих индивидуальных частиц дисперсной фазы. В моделях образования и роста новой фазы необходимо учитывать влияние реальной кинетики процесса, пространственную неоднородность концентрации модификатора в момент нуклеации и в продолжение роста частиц, влияние затухания роста частиц дисперсной фазы на создание новых частиц и влияние взаимодействия частиц дисперсной фазы в течение их роста. Интересные зависимости эволюции бимодального распределения доменов по размерам от температуры отверждения (в диапазоне 40–160 °C) для подобной смеси эпоксидиановой смолы DER-331 (Dow Chemical Company), бутадиен-акрилонитрильный сополимер (26 % АН) ($M_n=3150$) с концевыми карбоксильными группами и отвердителем – пиперидин с 40 % каучука приведены в работе [30]. Так, при повышении температуры отверждения кривая распределения больших частиц сужается и сдвигается в сторону меньших размеров. Число частиц увеличивается и достигает максимального значения, а число малых частиц уменьшается. При дальнейшем повышении температуры отверждения число больших частиц уменьшается, а пик популяции малых частиц исчезает. В отличие от этой системы, для смеси (10 % каучука) эпоксидиановой смолы DER-331, бутадиен-акрилонитрильного сополимера с концевыми эпоксидными группами и отвердителем ДДС максимум малых частиц не проявляется при всех температурах отверждения (30–200 °C). С повышением температуры отверждения, как и для первой системы, максимум больших частиц смещается в сторону малых, при этом максимум также сначала растет, а потом уменьшается, как и в приведенной выше системе.

Выводы.

Таким образом, рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что в динамически отверждающейся системе формирование морфологии, в отличие от смесей линейных полимеров, более сложное. Химическая реакция вызывает сложное изменение фазового состояния: от однофазной к фазо-разделенной жидкости и, в конечном итоге, к застеклованному фазо-разделенному материалу. Процесс отверждения может описываться как состоящий из желатинизации в начале фазового разделения, фиксации фазо-разделенной структуры, конца фазового разделения и застекловывания системы [21]. Имеется возможность регулирования этого процесса изменением начального состава смеси, температуры проведения реакции, выбором отвердителя с разной реакционной способностью, модифицирующей добавки, изменяющей совместимость компонентов исходной смеси и др. Если отверждающаяся система входит в метастабильную область фазовой диаграммы, начало фазового разделения будет осуществляться по механизму нуклеации и роста с образованием капельной структуры. В условиях быстрого гелеобразования или резкого увеличения вязкости конечное формирование структуры будет заканчиваться в этой области фазовой диаграммы. При медленном изменении вязкости, или медленном гелеобразовании система, переходя спинодаль, может входить в область неустойчивых состояний, где фазовое разделение осуществляется по механизму спинодального распада с формированием периодически взаимосвязанных структур. Эта ситуация может осуществляться, когда отверждающаяся система переходит пограничную кривую при критическом составе смеси, где скорость реакции существенно больше, чем скорость фазового разделения, при введении системы в ту или иную область фазовой диаграммы путем изменения начального состава смеси и соотношения между скоростью реакции отверждения и скоростью фазового разделения. Как правило, в таких системах реализуются оба механизма фазового разделения: нуклеации и роста и спинодальный. Это хорошо было продемонстрировано в работе [19], где на примере отверждающейся при $T = 50$ °C смеси эпоксидиановой смолы Epon-828 (Shell Co) ($M_n=380$), СКН-17 ($M_n=3500$), метилендиамин состава 20:80:21 (некритический состав) показано, что фазовое разделение осуществляется в две стадии. На начальной стадии реализуется механизм нуклеации и роста с уменьшением расстояний периодичности, а при дальнейшем протекании реакции система входит в область неустойчивых состояний, где фазовое разделение осуществляется по механизму спинодального распада. В критической области для этой системы фазовое разделение осуществляется по спинодальному механизму.

Литература

1. Yee R.L., Pearson R.A. Toughening mechanism in elastomer-modified epoxies. 1. Mechanical studies // J. Mater. Sci.-1988.-**21**, N7.-P.2478-2488.
2. Pearson R.A., Yee R.L. Toughening mechanism in elastomer-modified epoxies. 2. The effect cross-link density // J. Mater. Sci.-1989.-**24**, N7.-P.2571-2580.
3. Pearson R.A., Yee R.L. Influence of particle size and particles distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies // J. Mater. Sci.-1991.-**26**, N14.-P.3828-3844.
4. Волков В.И., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. Фазовая структура эпоксидно-каучуковых композиций // Успехи химии.-1982.-**51**, №10.-С.1733-1762.
5. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev E.V. Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the presence of the linear polyurethane. Effect of the phase separation of components. // React. Funct. Polym.-1997.-**33**.-P.351-357.
6. Lin K.F., Shieh Y.D. Core-shell particles designed for toughening the epoxy resin. II. Core-shell particles toughened resins // J. Appl. Polym. Sci.-1998.-**70**, N12.-P.2313-2322.
7. Becu-Longuet L., Bonnet A., Pichot C., Sautereau H., Maazouz A. Epoxy networks toughened by core-shell particles: Influence of the particle structure and size on the rheological and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci.-1999.-**72**, N6.-P.849-858.
8. Frohlich J, Kautz H, Thomann R, Frey H, Mulhaupt R. Reactive core-shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening // Polymer.-2004.-**45**.-P.2155-2164.
9. Booth L., Peterson B., Manson J.A.E. Dendritic hyperbranched polymers as toughies for epoxy resins // Polymer.-1999.-**40**, N.9.-P.2249-2261.
10. Ratna D., Varley R., Singh R.J., Simon G.P. Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin // J. Mater. Sci.-2003.-**38**.-P.147-154.
11. Lipatov Y.C., Alekseeva T.T. Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks // Adv. Polym. Sci.-2007.-**208**.-P.234p.
12. Розенберг Б.А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах // Журн. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева.-2001.-**XLV**, N5-8.-С.23-31.
13. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. Reaction-Induced Phase Separation and Structure Formation in Polymer Blends // Compos. Interfaces.-2011.-**18**, N3.-P.185-236.
14. Lipatov Y.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends.-Technomic Publ.Co.,Inc. Lancaster-Basel.-1997.-Chap.5.
15. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Шарова И.М., Адамова Л.В., Бессонов Ю.С. Термодинамика смешения полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.-1975.-**17**, №12.-С.2766-2774.
16. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Авдеев Н. И., Розенберг Б. А. Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксидно-каучуковых композициях // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.-1979.-**21**, № 9.-С.2111-2116.
17. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипоткина М.В. Оценка термодинамической устойчивости системы полимер-полимер // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.-1972.-**14**, № 6.-С.1423-1424.
18. Lee Y.S., Kyu T. Phase separation dynamics of rubber-epoxy mixtures // Macromolecules.-1990.-**23**, N2.-P.459-464.
19. Kyu T., Lee J.H. Nucleation initiated spinodal decomposition in a polymerizing system // Phys. Rev. Lett.-1996.-**76**, N20.-P.3746-3749.
20. Yamanaka K., Takagi Y., Inoue T. Reaction-induced phase separation in rubber modified epoxy resins // Polymer.-1989.-**30**, N10.-P.1839-1844.
21. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. A new time-temperature-transformation cure diagram for thermoset/thermoplastic blend: tetrafunctional epoxy/poly (ether sulfone) // Polymer.-1993.-**34**, N13.-P.809-2815.
22. Yamanaka K., Inoue T. Structure development in epoxy resin modified with poly (ether sulfone) // Polymer.-1989.-**30**, N4.-P.662-667.
23. Verchere D., Sautereau H., Pascault J.P., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J. Miscibility of epoxy monomers with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymers // Polymer.-1989.-**30**, N1.-P.107-115.
24. Wang T.T., Zubko H.M. Phase separation behavior of rubber-modified epoxies // J. Appl. Polym. Sci.-1981.-**26**, N7.-P.2391-1401.
25. Zhang J.W., Zhang H.K., Yang J.L. Polymerization-induced bimodal phase separation in a rubber-modified epoxy system // J. Appl. Polym. Sci.-1999.-**72**, N1.-P.59-67.
26. Teng K.-D., Cheng F.-C. Single-phase and multiple-phase thermoplastic/thermoset polyblends: 1. Kinetics mechanisms of phenoxyl/ epoxy blends // Polymer.-1993.-**34**, N20.-P.4291-4299.
27. Kunz-Douglas S., Beaumont P.V., Ashby M.F. A Model for the Toughness of Epoxy-Rubber Particulate Composites // J. Mater. Sci.-1980.-**15**.-P.1109-1123.
28. Kinloch A. J., Shaw S. J., Tod D. A., Hunston D. L. Deformation and fracture behavior of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies // Polymer.-1983.-**24**, N10.-P.1341-1354.
29. Vazquez A., Rojas A.J., Adabbo H.E., Borrajo J., Williams R.J.J. Rubber-modified thermosets: Prediction of the particle size distribution of dispersed domains // Polymer.-1987.-**28**, N7.-P.1156-1164.
30. Manzione L.T., Gillham J.K., McPerson C.A. Rubber-

modified epoxies. 1. Transitions and morphology // J. Appl. Polym. Sci.-1981.-26.-P.889-905.

Поступила в редакцию 3 марта 2016 г.

Сумісність компонентів і фазове розділення в процесі формування епоксидно-каучукових композицій

В.В. Мужев, В.П. Бойко, В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, А.Е. Нестеров

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Викладені результати досліджень фазового стану та фазового розділення в процесі реакції тверднення епокси-каучукових композицій. Наведені фазові діаграми сумішей епоксидних смол з модифікаторами – низькомолекулярними каучуками різної хімічної будови та з різними кінцевими групами. Розглянуті особливості індукованого реакцією тверднення фазового розділення та формування структури в таких системах залежно від складу вихідних сумішей, температури тверднення та активності отверджувача, а також способи управління цими процесами. Показано, що залежно від хімічної будови, типу функціональності епоксидної смоли і каучуку, суміші можуть бути як з ВКТС, так і з НКТС, чим зумовлений вибір температур затвердіння, концентрації вихідних сумішей, типу отверджувача.

Ключові слова: епоксидно-каучукові композиції, індуковане реакцією фазове розділення, структура, властивості.

Compatibility and phase separation of components during the formation of epoxy-rubber compositions

V.V. Muzhev, V.P. Boiko V.D. Myshak, V.K. Grishchenko, A.E. Nesterov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The results of research of phase state and phase separation in the process of the curing reaction of epoxy/rubber compositions have been reviewed. The phase diagrams of mixtures of epoxy resins with modifiers – low molecular weight rubbers of different chemical nature and with different terminal groups were presented. The features induced by the curing of the phase separation and the structure formation in such systems depending on the composition the starting mixtures, the temperature of curing, a hardener activity, and control of these processes were described. It is shown that depending on the chemical structure, the type and functionality of the epoxy resin rubber may be a mixture with UCMT and with LCMT than curing temperature range caused, concentration of the starting mixtures, the type of hardener.

Keywords: epoxy-rubber composition, reaction-induced phase separation structure, properties.