

УДК 54.03

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДА НА ПРОЦЕССЫ ГЕЛИРОВАНИЯ И ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЭПОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Д.Л. Родин\*, А.Н. Варнавский, С.Ю. Стефанович, М.Ю. Яблокова

*(кафедра химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ; \*e-mail: rodin@mediana-filter.ru)*

В широком интервале частот электрического поля изучена временная зависимость активной и реактивной составляющих диэлектрической проницаемости эпоксидных композиций, содержащих термопласт, при термостатическом отверждении. По диэлектрическим данным рассчитано время гелирования и стеклования, установлено начало фазового разделения. Полученные методом диэлектрической спектроскопии характеристики отверждения подтверждены методами вискозиметрии и оптической микроскопии. При фазовом разделении у разных образцов наблюдается различная морфология выделяющейся фазы, варьируемая химическим строением отвердителя.

**Ключевые слова:** гелирование, стеклование, эпоксидная смола, фазовое разделение.

Для разработки новых полимерных композитных материалов необходимо изучение химических превращений в полимерных системах, исследование процессов физико-химической природы, таких как гелирование и стеклование. Установлено, что при введении термопласта может происходить фазовое разделение, которое приводит к улучшению механических характеристик материалов [1].

Процессы формирования эпоксидных материалов [2–11] все чаще изучают методом диэлектрической спектроскопии, позволяющим по частотно-временным зависимостям электрической проводимости и диэлектрической проницаемости анализировать происходящие в веществе релаксационные процессы различной природы. В частности, данные диэлектрической спектроскопии позволяют оценить степень конверсии, определить временные характеристики гелирования и стеклования, выявить начальную стадию фазового разделения в полимерах и полимерных смесях [12]. Информацию об этих фундаментальных параметрах можно получать в реальном времени по мере протекания реакции.

Цель данной работы – исследование влияния различных по составу отвердителей на процесс отверждения эпоксидной смолы, содержащей термопласт.

### Экспериментальная часть

#### Объекты исследования

В работе использовали тетрафункциональную эпоксидную смолу N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-

диаминодифенилметан марки «Araldite MY721» (ЭС). Отвердители применяли следующие:

4,4'-диаминодифенилсульфон (4,4'-ДАДФС),  
3,3'-диаминодифенилсульфон (3,3'-ДАДФС), метилен бис(2,6-диэтиланилин) (МДЕА), метилен бис(2-изопропил-6-метиланилин) (МИПА).

В качестве модификатора использовали полиэфиримид марки «Ultron 1000» (ПЭИ).

Полимерные смеси готовили по ранее описанной методике [13]. Необходимое количество ПЭИ и эпоксидной смолы растворяли в кипящем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Далее добавляли необходимое количество отвердителя, доводили раствор до гомогенности и отгоняли растворитель при 90 °С под вакуумом с помощью масляного насоса.

#### Методы исследования

Изучение процесса отверждения эпоксидных смесей проводили разными методами. В качестве режима отверждения был выбран изотермический процесс при 180 °С (как режим, близкий к промышленному способу отверждения).

Вязкость полимерных систем при заданной температуре определяли с помощью вискозиметра «BrookfieldCAP 2000+ Viscometer» с измерительной системой «конус–плоскость». Для этого греющую пластину доводили до 60 °С, наносили образец и ожидали его размягчения. После этого опускали измерительный конус, проводили нагрев до 180 °С и начинали измерение вязкости.

Изучение процесса фазового разделения проводили на оптическом микроскопе «Olympus BX51».

На дно алюминиевого тигля помещали эпоксидную смесь, далее этот тигель фиксировали в термической ячейке с прозрачным верхом, которая нагревалась со скоростью 40 °С/мин до температуры 180 °С, и термостатировали. С помощью оптического микроскопа проводили ежеминутную съемку слоя эпоксидной смолы на дне тигля. Далее определяли относительную интенсивность отраженного от дна тигля света каждой из фотографий.

Для определения степени конверсии эпоксидной системы проводили измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и потерь  $\epsilon''$  на импеданс на анализаторе «Novocontrol Beta-N» в интервале частот  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц. Стандартная измерительная ячейка прибора не подходит для измерения жидких образцов, поэтому была сконструирована внешняя ячейка, представляющая собой чашку и соответствующую ей крышку, которые служат верхним и нижним электродами. При измерении диэлектрической проницаемости ячейку помещали в теплоизолированный контейнер, представляющий собой разборный предварительно разогретый металлический цилиндр с большой теплоемкостью и системой поддержания заданной температуры. Полученные значения диэлектрических параметров, а также емкость пустой ячейки  $C_0$  использовали для расчета мнимой части импеданса  $Z''(\omega)$ :

$$Z''(\omega) = \frac{-\epsilon''}{\omega C_0 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}. \quad (1)$$

По мере роста частоты внешнего поля значение  $Z''$  проходит через локальный максимум, пропорциональный степени конверсии [7]:

$$\log(-Z''_{\max}) = c_1 \alpha + c_2, \quad (2)$$

где  $c_1$ ,  $c_2$  – константы,  $\alpha$  – степень конверсии. Для расчета электропроводности на постоянном токе  $\sigma_{DC}$  было использовано уравнение Гаврильяка–Негами [14]:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{\epsilon_{ks} - \epsilon_{k\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{HNk})^{\alpha_k}]^{\beta_k}} + \frac{\sigma_{DC}}{i\omega\epsilon_0}, \quad (3)$$

где  $\epsilon_{ks}$ ,  $\epsilon_{k\infty}$  – диэлектрическая проницаемость при низких и высоких частотах;  $\tau_{HNk}$  – релаксационное время Гаврильяка–Негами для  $k$ -го перехода;  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$  – коэффициенты, определяющие ширину и симметрию пика.

### Результаты и их обсуждение

Рассчитанные степени конверсии для эпоксидных систем представлены на рис. 1. Введение

ПЭИ оказывает наибольшее влияние на кинетику отверждения эпоксидной системы, содержащей 3,3'-ДАДФС в качестве отвердителя, в то время как в системе с МИПА значительного влияния ПЭИ не наблюдается. Такое поведение связано, вероятно, с разной морфологией полученных образцов полимера.

Одним из подходов по определению времени застекловывания ( $t_g$ ) является определение точки, в которой кривая отверждения выходит на некоторую базисную линию (табл. 1) [15]. Приведенные в табл. 1 значения  $t_g$  свидетельствуют о том, что при введении ПЭИ наблюдается «эффект разбавления», который приводит к уменьшению концентрации полимерных групп на единицу объема и в итоге к росту значений  $t_g$  [12]. Однако при высоких концентрациях модификатора  $t_g$  уменьшается для всех эпоксидных систем вне зависимости от строения отвердителя.

Существует множество работ, где показана связь между диэлектрическими свойствами эпоксидных смол и процессом гелирования. В их основе лежат предположения о подвижности и концентрации ионов при отверждении смолы. Согласно одному из них [2], при гелировании подвижность ионов резко падает (при отсутствии примесных ионов до нуля). Таким образом, аппроксимируя величину  $\sigma_{DC}$  на бесконечно малое значение, можно определить время гелирования. В работе [12] время гелирования связывают с положением максимума на зависимости проводимости  $\sigma_{DC}$  от времени отверждения при высоких частотах. В работе [16] утверждается, что образование единой сетки не оказывает сильного влияния на проводимость, а проявляется лишь как перегиб на кривой зависимости проводимости от времени. В данной работе на основании уравнения (3) за время гелирования был принят перегиб на кривой зависимости проводимости ( $\sigma_{DC}$ ) от времени (табл. 2).

Альтернативным методом определения времени гелирования термопластов является вискозиметрия. В основе метода лежит рост макроскопической вязкости, происходящий благодаря образованию трехмерной сетки зацеплений в отверждающемся полимере (рис. 2) [17]. Время гелирования фиксировалось по пересечению двух прямых, являющихся продолжением графика зависимости вязкости от времени до и после гелирования (табл. 2).

По мере роста концентрации модификатора происходит заметный рост начальной вязкости полимерной системы. Исключением является немодифицированный состав ЭС/МДЕА, где произошло небольшое выпадение отвердителя, за счет чего возросла вязкость (рис. 2). Значение времени

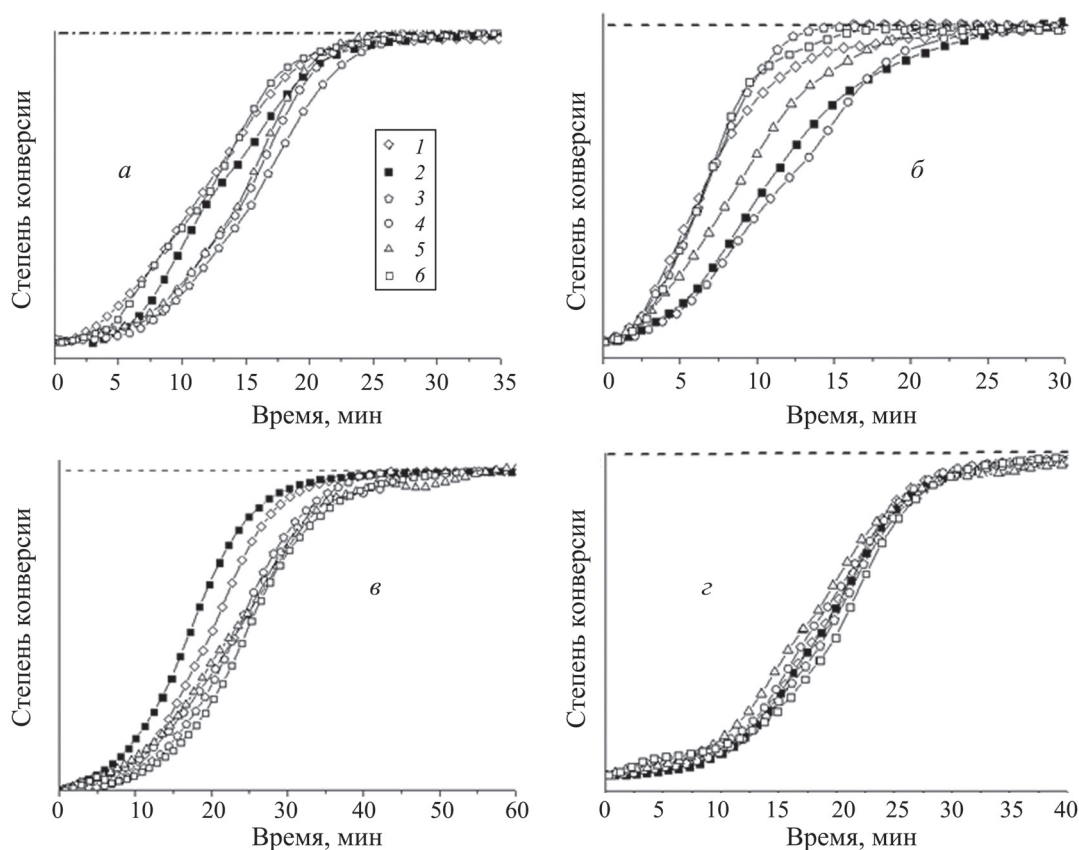


Рис. 1. Зависимость степени конверсии от времени отверждения ЭС с отвердителями: а – 4,4'-ДАДФС; б – 3,3'-ДАДФС; в – МДЕА; г – МИПА. Отвердители без модификатора (1) и отвердители, содержащие ПЭИ при температуре 180 °С, мас.-%: 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6)

гелирования проходит через максимум по мере увеличения количества модификатора.

Полученные результаты (табл. 2) показывают хорошее соответствие данных диэлектрической спектроскопии и вискозиметрии. Это свидетельствует о том, что падение электрической проводимости связано с процессом гелирования, но, вероятно, не напрямую. Таким образом, на основании

данных диэлектрической спектроскопии можно дать грубую оценку времени гелирования полимерных систем.

По мере прохождения отверждения эпоксидной смолы наблюдается рост молекулярной массы макромолекул и может происходить ухудшение «совместимости» модификатора и эпоксидной матрицы. В этом случае модифика-

Таблица 1

Значения времени стеклования (мин) для ЭС и отвердителей разного состава, полученные в результате диэлектрической спектроскопии

Содержание ПЭИ, %	Тип отвердителя			
	4,4'-ДАДФС	3,3'-ДАДФС	МДЕА	МИПА
0	27	18	46	37
5	30	–	48	40
10	36	18	44	43
15	30	25	42	46
20	31	24	43	40
25	29	19	44	38

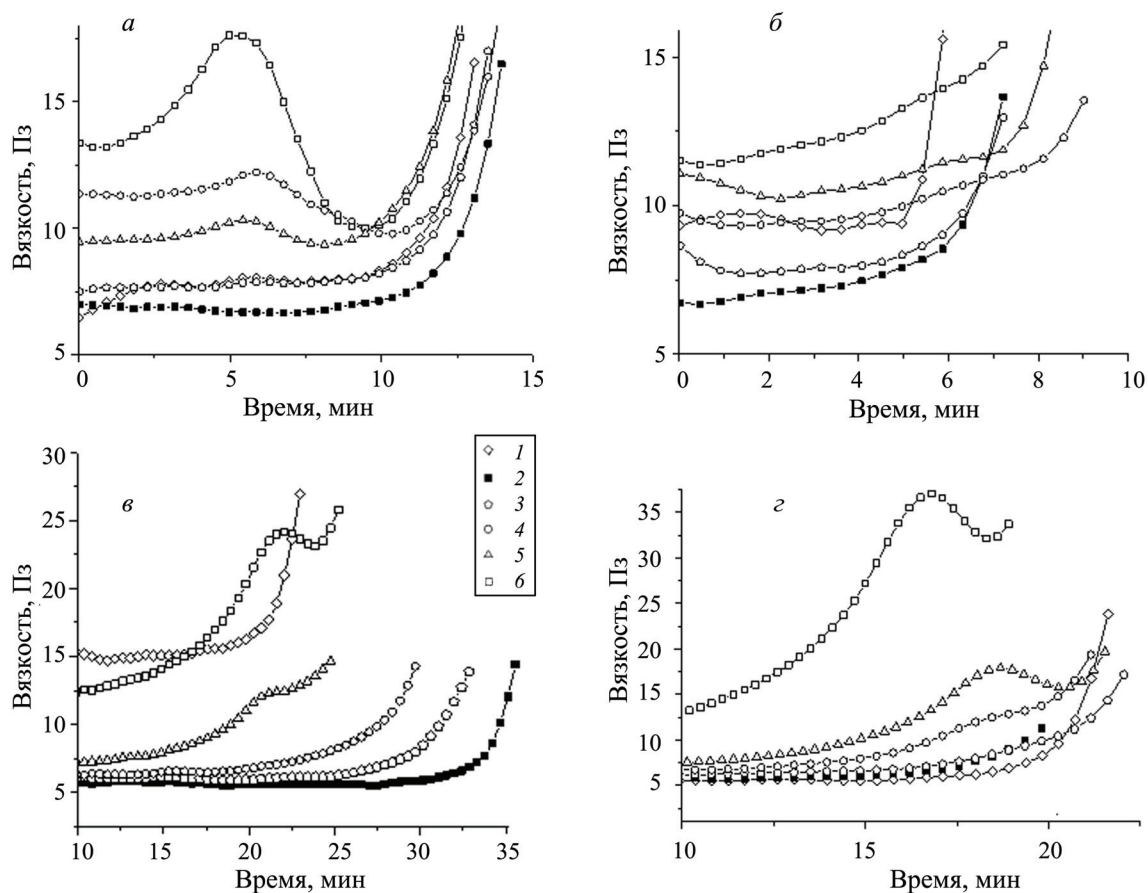


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения при 180 °С для эпоксидной смолы с добавками: а – 4,4'-ДАДФС; б – 3,3'-ДАДФС; в – МДЕА; г – МИПА. Содержание ПЭИ, мас. %: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5)

тор с небольшой примесью эпоксидной смолы и отвердителя выделяется в отдельную фазу. Одной из характерных особенностей фазового разделения является помутнение полимерной системы. Точка помутнения, которая относится к началу фазового разделения, определяется как резкое падение пропускания света при дости-

жении диаметра более 100 нм частицами новой фазы [18, 19].

Если в системе происходит фазовое разделение, то вследствие различия диэлектрической проницаемости и электрической проводимости на границе фаз происходит накопление зарядов, что и приводит к межфазной поляризации [19].

Таблица 2

Значения времени гелирования (мин) для ЭС и отвердителей разного состава, полученные в результате диэлектрической спектроскопии (ДС) и вискозиметрии (ВС)

Тип отвердителя / Содержание ПЭИ, %	4,4'-ДАДФС		3,3'-ДАДФС		МДЕА		МИПА	
	ДС	ВС	ДС	ВС	ДС	ВС	ДС	ВС
0	14	12	6	6	18	21	19	20
5	15	13	10	7	14	34	19	20
10	16	13	8	7	19	31	19	20
15	17	13	14	8	21	27	17	19
20	16	13	11	8	22	19	16	19
25	14	12	7	6	22	20	20	16

Этот процесс проявляется в виде пика на зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от времени отверждения (рис. 3). Начало проявления пика наступает несколько раньше, чем появление точки помутнения (табл. 3) [8].

Объяснить этот факт можно тем, что межфазная поляризация наблюдается и на довольно малых дефектах, так как необходимым условием ее проявления является существенное различие в диэлектрических свойствах фаз, а размер образующихся частиц не играет большой роли. Для составов на основе ЭС/МДЭА и ЭС/МИПА с содержанием 15 мас.% ПЭС был проведен анализ методом СЭМ (рис. 4). На этих снимках темные объекты, представляющие собой круглые впадины на сколе смолы, являются следствием фазового разделения. ПЭИ, который находился в этих впадинах, но растворился в дихлорметиле и на СЭМ-снимках отсутствует. Размеры этих включений составляют 0,5–1,0 мкм для составов на основе МДЭА и МИПА (в целом они лежат в диапазоне значений для подоб-

ных систем на основе четырехфункциональной эпоксидной смолы и полиэфирсульфона). Так, в работах [15, 18] для системы на основе отвердителя 4,4'-ДАДФС был получен включения размером около 1 мкм. На фотографии видно, что у ЭС/МДЭА включения больше, чем у образца ЭС/МИПА. Это вызвано тем, что приведенные составы обладают разной кинетикой отверждения и разной совместимостью смесей и модификатора. Согласно табл. 3, фазовое разделение для состава ЭС/МДЭА наступает раньше, а гелирование позже, чем для состава ЭС/МИПА. После образования частиц новой фазы в матрице происходит их постепенный рост за счет диффузии молекул ПЭИ. После достижения гелирования формирование морфологии фактически прекращается, так как образовавшаяся сетка затрудняет перемещение больших макромолекул. Следовательно, формирование конечной морфологии для состава ЭС/МДЭА проходит более глубоко, и образуются частицы включений большего размера.

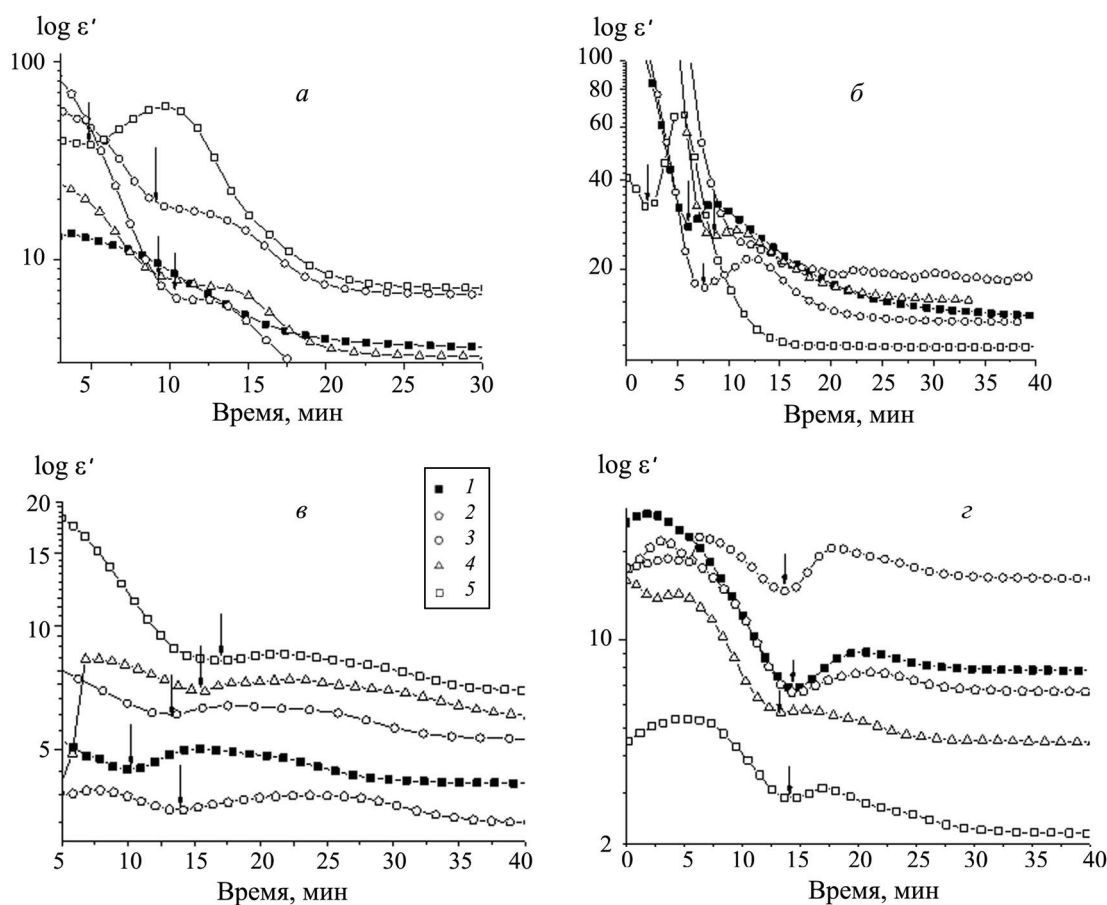


Рис. 3. Зависимость  $\log \epsilon'$  от времени отверждения при 180 °С для эпоксидной смолы с добавками: а – 4,4'-ДАДФС; б – 3,3'-ДАДФС; в – МДЭА; г – МИПА. Содержание ПЭИ, мас. %: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5). Стрелкой показано начало фазового разделения

Т а б л и ц а 3

Значения времени фазового разделения (мин) для ЭС и отвердителей разного состава, полученные в результате диэлектрической спектроскопии (ДС) и оптической микроскопии (ОМ)

Содержание ПЭИ, %	Тип отвердителя							
	4,4'-ДАДФС		3,3'-ДАДФС		МДЕА		МИПА	
	ДС	ОМ	ДС	ОМ	ДС	ОМ	ДС	ОМ
5	–	11	6	–	10	28	15	–
10	11	5	–	6	14	23	15	9
15	10	8	8	7	13	25	14	17
20	10	10	9	3	17	24	13	18
25	5	10	2	8	16	21	14	12

П р и м е ч а н и е. Тире поставлено в тех случаях, когда фазовое разделение этим методом не было зафиксировано.

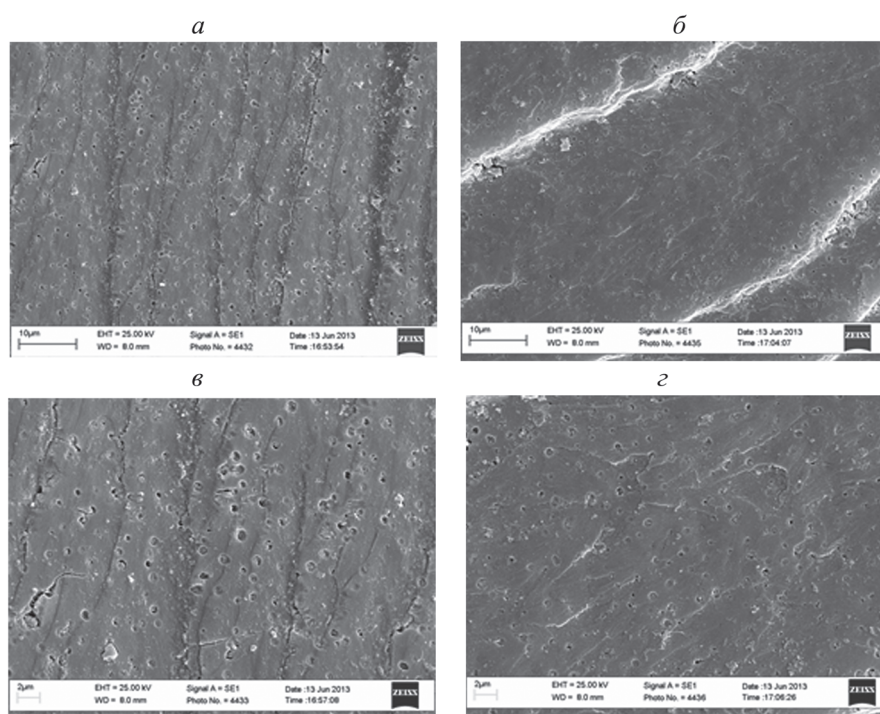


Рис. 4. Фотографии СЭМ для образцов ТГДДМ/МДЭА (а, б) и ТГДДМ/МИПА (в, г)

Таким образом, модификатор ПЭИ оказывает значительное влияние на кинетику отверждения, влияет на процессы гелирования и фазового разделения. Физико-химические показатели, полученные с помощью различных методов измерения,

таких как вискозиметрия, оптическая микроскопия и диэлектрическая спектроскопия, находятся в хорошем соответствии между собой. На основании этих данных можно прогнозировать разницу в размерах включений эпоксидных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по договору № 02.G25.31.0114 в рамках выполнения комплексного проекта по постановлению Правительства № 218 (шифр 2014-218-05-8228).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oyanguren P.A., Aizpurua B., Galante M.J., Riccardi C.C., Corta'zar O.D., Mondragon I. // J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1999. Vol. 37. N 19. P. 2711.
2. Núñez-Regueira L., Gracia-Fernández C.A., Gómez-Barreiro S. // Polymer. 2005. Vol. 46. N 16. P. 5979.
3. Ferrari C.; Tombari E.; Salvetti G.; Johari G. P. // J. of Chemical Physics 1999. Vol. 110. N 21. P. 10599.
4. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М., 2008 С. 60.
5. Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988 С. 139.
6. Dimopoulos A., Skordos A.A., Partridge I.K. // J. of Applied. Polymer Chemistry. 2012. Vol. 124. N 3. P. 1899.
7. Kazilas M.C., Partridge I.K. // Polymer. 2005. Vol. 46. N 16. P. 5868.
8. Vihn-Tung C., Boiteux G., Seytre G., Lachenal G., Chabert B. // Polymer Composite. 1996. Vol. 17. N 6. P. 761.
9. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. // Polymer. 1993. Vol. 34. N 13. P. 2809.
10. Hedrick J.L., Yilgor I., Jurek M., Hedrick J.C., Wilkes G.L., McGrath J.E. // Polymer. 1991. Vol. 32. N 11. P. 2020.
11. Bennett G.S., Farris R.J., Thompson S.A. // Polymer. 1991. Vol. 32. N 9. P. 1633.
12. Pethrick R. // Progress in Polymer Science. 2002. Vol. 27. N 9. P. 1983.
13. MacKinnon A.J., Jenkins S.D., McGrail P.T., Pethrick R.A. // Polymer. 1993. Vol. 34. N 15. P. 3252.
14. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. N 8. P. 161.
15. Su C., Woo E. // Polymer. 1995. Vol. 36. N 15. P. 2883.
16. Boiteux G., Dublineau P., Feve M., Mathieu C., Seytre G., Ulanski J. // Polymer Bulletin. 1993. Vol. 30. N 4. P. 441.
17. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. С. 28.
18. Kim H., Char K. // Korea-Australia Rheology J. 2000. Vol. 12. N 11. P. 77.
19. Verchère D., Sautereau H., Pascault J.P., Riccardi C.C.; Williams R.J.J. // Polymer. 1989. Vol. 30. N 1. P. 107.

Поступила в редакцию 12.09.16

## GELATION AND PHASE SEPARATION IN THE EPOXY SYSTEMS: POLYETHERIMIDE INFLUENCE

D.L. Rodin\*, A.N. Varnavski, S. Yu. Stefanovich, M. Yu. Yablokova

(Division of Chemical Technology and New Materials; \*e-mail: rodin@mediana-filter.ru)

The dependence on the time of active and reactive components of the permittivity of curing composition of thermoplastic and epoxy was studied in the wide frequency range of the electric field. According to data there was calculated gelation and vitrification times, set the beginning of the phase separation. Obtained by dielectric spectroscopy curing characteristics were confirmed by viscometry and optical microscopy. Depending on the curing agent in a phase separation there was observed different morphology of the precipitating phase.

**Key words:** gelation, vitrification, epoxy, phase separation.

**Сведения об авторах:** *Родин Дмитрий Львович* – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (rodin@mediana-filter.ru); *Варнавский Андрей Николаевич* – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (leshifre@yandex.ru); *Стефанович Сергей Юрьевич* – профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (s\_stefanovich@mail.ru); *Яблокова Марина Юрьевна* – доцент кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (marapfel@yandex.ru).