

В процессе химического отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами, образуется гетерогенная фазовая структура. Эта структура определяет физико-механические свойства полученного материала.

Для определения концентраций и технологических режимов, ведущих к образованию требуемой фазовой структуры, ученым необходимо предварительно получить информацию о фазовых равновесиях в исходных неотверженных многокомпонентных полимерных системах.

На этапе смешивания компонентов необходимо понять, как именно они взаимодействуют и какую структуру создают. Например, в одних случаях при смешивании возникает гомогенная смесь, в которой компоненты полностью растворяются друг в друге, как при смешивании желтой краски с красной получается оранжевый цвет. Может сформироваться гетерогенная структура; в ней, как в узоре в горошек, в компоненте-матрице присутствуют включения второго компонента.

«Но самой интересной, обладающей уникальными свойствами, является структура с взаимным проникновением фаз, – рассказала один из авторов работы, ведущий научный сотрудник лаборатории, кандидат химических наук Ульяна Никулова. – Эта структура похожа на картину, написанную акварелью «по-мокрому», когда две краски, перетекая друг в друга, образуют не новый цвет, а нерукотворный узор. Для получения требуемых эксплуатационных характеристик мы должны сформировать нужный тип фазовой структуры». В работе исследовалась сочетания из квазибинарных смесей, в которых два компонента рассматриваются как один и смешиваются с третьим.

В предварительных экспериментах ученые выяснили, как компоненты взаимодействуют друг с другом попарно — эпоксидная смола с активным разбавителем, полисульфон с активным разбавителем и эпоксидная смола с полисульфоном. Чтобы убедиться в том, что бинарная смесь при взаимодействии с третьим компонентом представляет собой гомогенную систему, для каждой пары были экспериментально получены температурные зависимости показателей преломления света. Линейная форма зависимости свидетельствует о гомогенности.

Эксперименты показали, что эпоксид и активный разбавитель алкидглицидиловый эфир при смешивании образуют гомогенный раствор; то же самое относится к эпоксиду и полисульфону. Однако на фазовой диаграмме смеси полисульфона и алкидглицидилового эфира наблюдается гетерогенная зона; смесь будет гомогенной только в области, где концентрация полисульфона значительно превосходит концентрацию активного разбавителя.

Фазовая структура полимерного материала оказалась причиной его уникальных физико-химических свойств

Фазовые диаграммы строились классическим методом оптической интерферометрии, который был применен к изучению полимерных и олигомерных растворов доктором химических наук А.Е. Чалых (в настоящее время — академик РАЕН) в этой лаборатории в 1960-х годах. В основу метода заложено смешение полимеров в тонком слое и изменение оптических свойств пленки в области смешения. Луч лазера создает на тонкой полимерной пленке интерференционные кривые, на основе которых определяются точки фазовой диаграммы. Для оптически прозрачных полимеров это один из наиболее достоверных и надежных (но требующих высокой квалификации оператора) методов построения фазовых диаграмм.

Измерения производились в диапазоне температур от 40 до 180 градусов с шагом 20 градусов для систем, пришедших в равновесное состояние. «Скорость диффундирования, т. е. проникновения компонентов друг в друга, — очень важный параметр, определяющий технологическое время перемешивания. В каких-то случаях для достижения равновесия требуются секунды, в каких-то — минуты, часы или сутки, — объяснила Ульяна Никулова. — Шаг по температуре подбирается в предварительных экспериментах индивидуально для каждой конкретной системы. Если шаг слишком большой, то изменения в системе могут быть зафиксированы с большой погрешностью. Это отразится на технологическом процессе».

В результате экспериментов была построена фазовая диаграмма для тройной неотверженной смеси, в которую входили эпоксидная смола, активный разбавитель и полисульфон. На этой фазовой диаграмме можно определить, где находится область взаимопроникновения фаз, или, для начала, где находится гомогенная область. При введении отвердителя в гомогенную смесь, эпоксидная смола начнет «сшиваться». Структура системы перестанет быть гомогенной.

«В дальнейших экспериментах мы будем смотреть, какие изменения произойдут в системе при введении отвердителя, как при химическом отверждении будет развиваться процесс структурообразования, и в какую концентрационную область будет смещаться гетерогенная зона на фазовой диаграмме. Так мы сможем определить концентрации компонентов смеси, при отверждении которой будет сформирована структура взаимного проникновения фаз», — подвела итог Ульяна Никулова.

Эпоксидные полимеры отличаются рядом положительных качеств: незначительной усадкой при отверждении, коррозионной стойкостью, небольшим термическим расширением, меньшим весом при достаточно больших твердости и прочности. Эпоксидная смола обладает высокой адгезией к различным поверхностям. При отверждении эпоксидов не выделяются летучие вещества. Отверженный полимер

Фазовая структура полимерного материала оказалась причиной его уникальных физико-химических свойств

хорошо поддается обработке. Высокая реакционная способность эпоксидной группы позволяет применять различные отвердители.

Благодаря этому экологичные и технологичные в производстве эпоксидные полимеры используются при ремонте, в качестве компонентов герметизирующих составов, красок, лаков, и самостоятельных материалов для создания деталей, которым необходимы коррозионная стойкость и прочность при малом, по сравнению с неполимерными материалами, весе. На протяжении многих лет эпоксиды активно использовались в качестве матриц для полимерных композиционных материалов с высокими механическими характеристиками. Однако эксплуатационных характеристик чистых эпоксидных материалов недостаточно для работы при больших нагрузках. Поэтому эпоксиды модифицируют особыми полимерами – жесткоцепочечными термопластами, такими как полисульфон (PSU), полиэфирсульфон, полиэфирамид, полиэфирэфиркетон и другими. Добавление таких термопластов одновременно повышает теплостойкость и увеличивает трещиностойкость материала.

Недостаток термопластов состоит в том, что при их добавлении увеличивается вязкость смеси и, следовательно, затрудняется перемешивание компонентов. Поэтому в эпокси-термопластичную смесь добавляется активный разбавитель, уменьшающий вязкость и улучшающий технологические качества смеси. Трехкомпонентная система из эпоксидного олигомера, термопласта и активного разбавителя после химического отверждения создает функциональный полимерный материал с уникальными физико-механическими характеристиками. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России.