

## ТЕРМОСПЕКТРАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ НЕСВЯЗАННЫХ КОМПОНЕНТОВ В МИКРООБРАЗЦАХ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

© 2012 г. Н. С. Наумкин\*, Н. П. Шестаков\*\*,\*, А. А. Иваненко\*\*,\*,  
В. Ф. Каргин\*\*\*, А. Б. Шестаков\*

\*Сибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Россия, 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38

E-mail: nico@iph.krasn.ru

\*\*\*Институт химии и химической технологии СО РАН

Россия, 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42

Поступила в редакцию 17.05.2011 г.

Описаны установка и методика оптических измерений, предназначенные для оценки содержания несвязанных компонентов в эпоксидном полимере. Принцип работы установки основан на изменении спектров поглощения инфракрасного (и.к.) излучения конденсированными продуктами испарения несвязанных компонентов. Для проведения измерений достаточно образца массой около 0.01 г. Приведены результаты измерений зависимости поглощения и.к.-излучения от концентрации компонентов смеси: эпоксидная смола ЭД-22, отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид, ускоритель отверждения (УП-606/2). Оценено относительное содержание химически несвязанных компонентов в структуре полимерной матрицы в зависимости от концентрации отвердителя, что позволяет определять стехиометрическое соотношение исходных компонентов эпоксидной смеси. Полученные результаты сопоставляются с методом экстрагирования.

### ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные полимеры – наиболее прочные полимерные материалы, которые твердеют в результате химической реакции. При затвердевании полимера должна образоваться сетчатая структура, которая в идеале соединяет все молекулы в единый материал, который не плавится при повышенных температурах и не растворяется в обычных растворителях. Механизм отверждения эпоксидного полимера исследован недостаточно полно. Качество эпоксидной матрицы зависит от методики отверждения и используемых наполнителей. При этом стехиометрическое соотношение компонент может меняться в зависимости от типов наполнителей и условий отверждения. Существующие методы определения оптимального соотношения олигомер/отвердитель [1, 2] требуют больших затрат времени, труда и материалов. Целью данной работы была разработка экспериментальной установки и спектральной методики для оперативного исследования относительного содержания несвязанных компонентов в микрообразцах эпоксидного полимера.

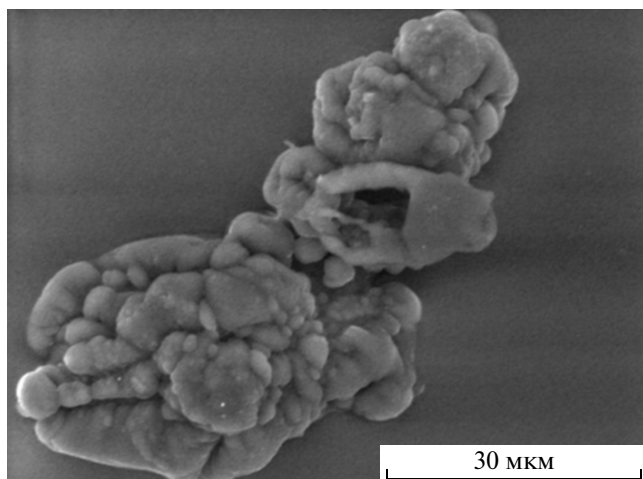
### ТЕРМОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

При исследовании границ раздела молекулярных блоков эпоксидных полимеров было обнаружено [3], что при нагреве выше температуры стеклования на поверхности полимера выступают избыточные компоненты исходной смеси в виде микроскопических капель (см. рис. 1 и 2). Размер капель и их количество зависят от содержания химически несвязанных компонентов в образцах.

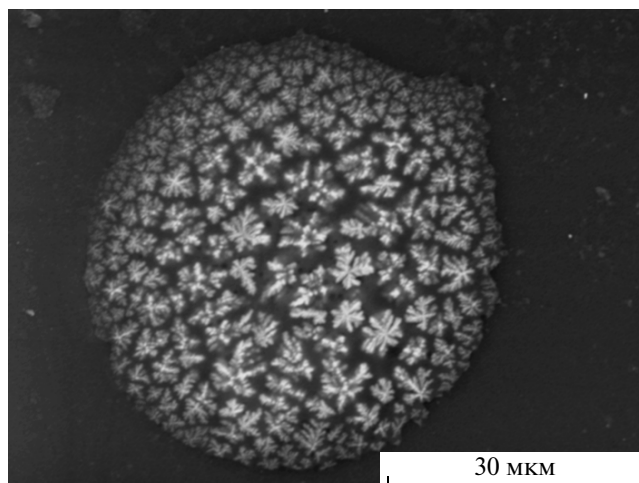
Это явление было использовано при создании установки для измерения содержания несвязанных компонент полимера. При нагреве полимера выше температуры стеклования капли выступают на поверхности и испаряются. Пары конденсируются на расположенную над образцом охлаждаемую прозрачную подложку в виде тонкой пленки. Поглощение света пленкой анализируется и.к.-спектрометром.

### ТЕРМОСПЕКТРАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Основу установки, схема которой приведена на рис. 3, составляет инфракрасный фурье-спектрометр Vertex 70, оснащенный микроскопом Hyperion 2000 фирмы Bruker Optics, термостолком (THMS 600 Temperature Controlled Stage) и темпе-



**Рис. 1.** Избыток эпоксидной смолы в полимере. Съемки в электронном микроскопе ТМ-1000.



**Рис. 2.** Избыток отвердителя в полимере. Съемки в электронном микроскопе ТМ-1000.

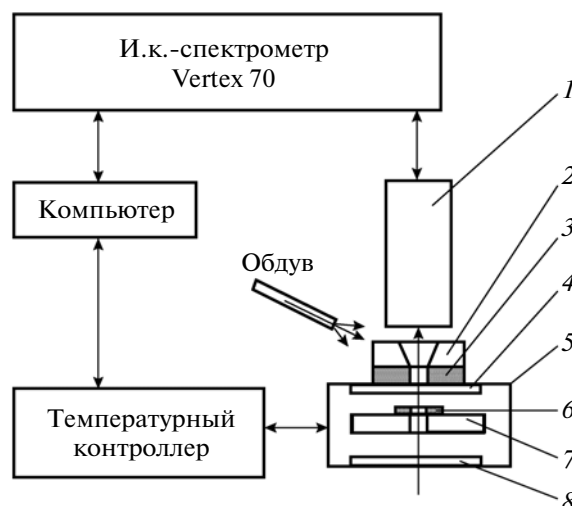
ратурным контроллером Т96 фирмы Linkam Scientific Instruments Ltd. Термостоллик 5 представляет собой предметный столик микроскопа с возможностью продувки камеры азотом и регулировки температуры образца с помощью контроллера

Для охлаждения окна 4 используется цилиндрический микрохолодильник ТВ-19-1,0-1,3CHR с круглым отверстием в центре. Холодная поверхность микрохолодильника контактирует с поверхностью ZnSe-окна  $\varnothing 20$  и толщиной 0.5 мм, прозрачного в и.к.-диапазоне. Горячая поверхность микрохолодильника охлаждается металлическим радиатором, который обдувается сухим воздухом. Образец эпоксидного полимера в форме плоского диска с отверстием в центре размещается на нагревателе так, чтобы отверстие в образце совместилось с отверстием в нагревателе. Зазор между образцом и холодным окном составляет 7 мм.

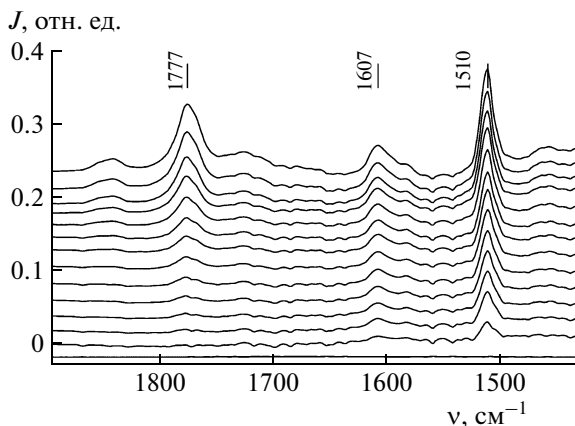
Камера термостоллика продувается чистым азотом, герметизируется и отключается от стандартного устройства продува на время эксперимента. Управление спектрометром и температурой полностью автоматизировано. Нагрев образца и измерения и.к.-спектров стартуют одновременно. При нагреве образца выступающие на поверхность химически несвязанные с эпоксидным полимером компоненты испаряются и оседают на холодном верхнем окне 4. В результате на его поверхности образуется пленка, состоящая из жидкого конденсата. По мере увеличения толщины пленки растет и поглощение света (см. рис. 4).

Критерием оценки времени, необходимого для испарения свободного компонента из эпоксидного полимера, служит прекращение возрастания поглощения и.к.-линий, характерных для отвердителя – изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ТУ 38.103149-85) и эпоксидной смолы ЭД-22 (ГОСТ 10587-84) (см. рис. 5). Выбор формы

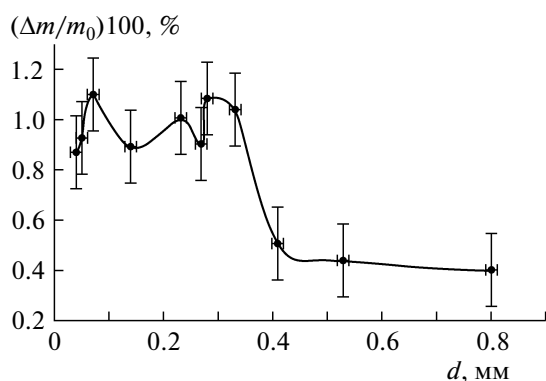
образца в виде плоского диска толщиной 0.08 мм был продиктован следующим соображением. Поскольку скорость испарения химически несвязанных компонентов зависит от толщины образца (см. рис. 6), то для ограничения времени измерения разумными пределами и была выбрана относительно небольшая толщина. Диски нарезают от цилиндрической заготовки на станке Struers DK-2750 с алмазным диском. Образец в форме диска с отверстием в центре позволяет создавать однородные пленки конденсата в центре верхнего окна термостоллика.



**Рис. 3.** Схема установки термоспектрального анализа. 1 – микроскоп Nuregion 2000; 2 – радиатор; 3 – микрохолодильник Пельтье; 4, 8 – окна из кристаллического ZnSe; 5 – термостоллик THMS 600; 6 – образец полимера в форме диска  $\varnothing 6$  и толщиной 0.08 мм с отверстием  $\varnothing 1$  мм; 7 – нагреватель.



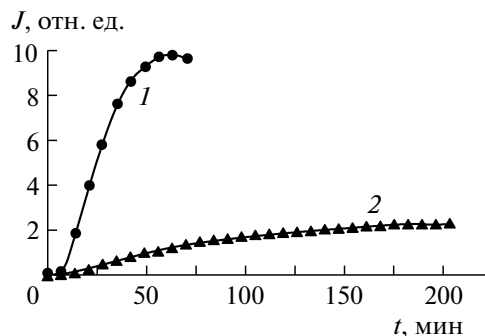
**Рис. 4.** Возрастание поглощения и.к.-излучения пленкой конденсата в процессе напыления. Температура образца эпоксидного полимера 200°C, толщина 0.08 мм. Измерения проводились каждые 15 мин, полное время наблюдений 210 мин.  $J$  – интенсивность поглощения и.к.-излучения,  $\nu$  – волновое число.



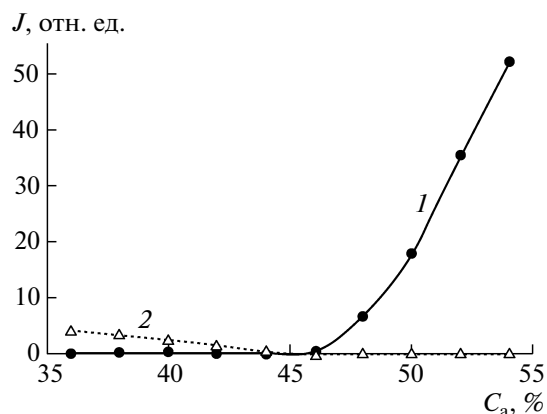
**Рис. 6.** Зависимость относительной потери массы  $\Delta m/m_0$  от толщины образцов  $d$ , измеренная при температуре 200°C и времени нагрева образца 2.5 ч ( $m_0$  – исходная масса образца).

Из рис. 6 следует, что при толщине образцов в диапазоне 50–330 мкм и времени выдержки образца в течение 2.5 ч при температуре 200°C потеря массы практически не зависит от толщины образца. Поэтому небольшая непараллельность поверхности диска не влияет на потерю массы. Для наших экспериментов была выбрана толщина образца 0.08 мм. Результаты исследований зависимости интенсивности поглощения спектральных линий, характерных для ЭД-22 и отвердителя, в образцах с различным содержанием компонентов приведены на рис. 7.

Пересечение кривых соответствует минимуму содержания свободных исходных компонент в образцах полимера.



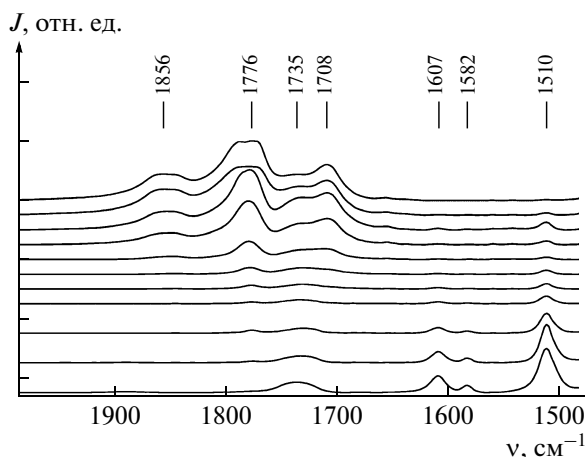
**Рис. 5.** Зависимость интегральной интенсивности поглощения и.к.-излучения свободными компонентами эпоксидного полимера, осажденными на верхнем окне термостоллика, от времени: 1 – для отвердителя (спектральная линия 1776  $\text{cm}^{-1}$ ), 2 – для ЭД-22 (спектральная линия 1510  $\text{cm}^{-1}$ ). Температура нагревателя 200°C.



**Рис. 7.** Зависимость интегральной интенсивности поглощения и.к.-излучения свободными компонентами эпоксидного полимера от концентрации ангидрида  $C_a$  в полимере: 1 – для отвердителя (спектральная линия 1776  $\text{cm}^{-1}$ ), 2 – для ЭД-22 (спектральная линия 1510  $\text{cm}^{-1}$ ).

## МЕТОД И.К.-СПЕКТРОСКОПИИ ЭКСТРАКТОВ ПОЛИМЕРА

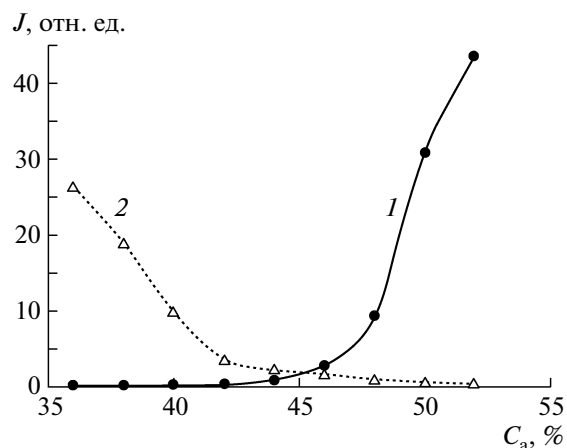
Известно, что химически сшитые полимеры не растворяются в обычных растворителях [4]. Однако в реальных образцах эпоксидного полимера всегда содержится некоторое количество химически несвязанных молекул, которые вымываются растворителем. Был подготовлен ряд образцов с различным соотношением исходных компонентов. Образцы размалывались, равные массы порошка помещались в одинаковый объем химически чистого ацетона. После вымачивания в ацетоне из растворов извлекали экстракт и помещали его в порошок КВr, из которого изготавливали затем таблетки одинаковой формы и массы. На рис. 8 представлен спектр поглощения изготовленных таким образом экстрактов образцов.



**Рис. 8.** Спектры поглощения в экстрактах образцов с различным соотношением исходных компонентов. Концентрация отвердителя в образцах эпоксидного полимера возрастает снизу вверх: 36, 38, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 50 и 52%.

Линии 1856, 1776 и 1708  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют С–О-колебаниям в молекуле отвердителя, линии 1608, 1582 и 1510  $\text{cm}^{-1}$  – в молекуле ЭД-22. Представленный спектральный интервал замечателен тем, что в его левой части от 1650 до 2000  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют линии поглощения и.к.-излучения отвердителем, но нет линий, присущих олигомеру ЭД-22, а в правой части в области 1450–1650  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются линии ЭД-22, но отсутствуют линии поглощения света в отвердителе. Спектральная линия 1735  $\text{cm}^{-1}$  соответствует С–О-колебаниям матрицы полимера. Интенсивность поглощения этой линии увеличивается при больших отклонениях от стехиометрического соотношения компонентов. Причина заключается в том, что при больших отклонениях от оптимальной пропорции образцы перемалываются на более мелкие частицы, часть из которых не выпадает в осадок. Поэтому спектр экстракта содержит линию полимера 1735  $\text{cm}^{-1}$ . ЭД-22 вымывается из полимера хуже ангидрида, что приводит к снижению интенсивности линий 1608, 1582 и 1510  $\text{cm}^{-1}$  в экстракте, но, с другой стороны, эти линии присутствуют в спектре эпоксидной матрицы, и соответственно их интенсивность возрастает из-за присутствия в экстракте субмикронных частиц полимера.

Представленный на рис. 9 график указывает на наличие химически несвязанных молекул ангидрида и ЭД-22 в экстрактах эпоксидного полимера с различной концентрацией отвердителя. Пересечение характеристик соответствует оптимальному соотношению между исходными компонентами с минимальным содержанием свободных компонентов ЭД-22 и отвердителя.



**Рис. 9.** Зависимость интегральной интенсивности поглощения и.к.-излучения свободными компонентами эпоксидного полимера от концентрации ангидрида в полимере, полученном методом экстрагирования: 1 – для отвердителя (спектральная линия 1776  $\text{cm}^{-1}$ ), 2 – для ЭД-22 (спектральная линия 1510  $\text{cm}^{-1}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термоспектральный метод отличается следующими преимуществами: измерения автоматизированы, время измерения одного образца невелико – 210 мин, масса образца около 0.01 г, химические реактивы не требуются. Результаты измерений согласуются с данными, полученными методами экстрагирования и измерения потери массы [1, 2, 5].

Представленные методики могут быть использованы для оценки количества несвязанных молекул в эпоксидном полимере, для выбора условий полимеризации и оптимизации соотношения основных компонентов и наполнителей.

Исследования выполнены при поддержке Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН, гранта № 27.1 Президиума РАН, гранта 9.1 Отделения физических наук РАН и интеграционного проекта № 5 СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fisch W., Holmann W., and Koskikalio J.* // J. Appl. Chem. 1956. V. 6. № 10. P. 429.
2. *Lee H., Neville K.* Handbook of epoxy resins. New York: McGraw-Hill Company, 1967. Chapter 5. P. 21–24.
3. *Наумкин Н.С., Шестаков Н.П., Иваненко А.А. и др.* // Второй международный междисциплинарный симпозиум “Физика низкоразмерных систем и поверхностей Low Dimensional Systems (LDS-2)”. Ростов-на-Дону – п. Лоо, сентябрь 2010. С. 298.
4. *Рамбиди Н. Г., Берёзкин А.В.* Физические и химические основы нанотехнологий: Уч. пособие. М.: Физматлит, 2008.
5. *Fisch W., Holmann W.* // Plastics Technol. 1961. August. P. 28.