

рис. 2, при переходе образца из высокоомного в низкоомное состояние энергия активации сопротивления изменялась от 1,0 до 0,1 эв.

В последние годы эффект переключения был обнаружен на некоторых органических материалах [4–6]. Полученные нами результаты показывают, что этот эффект может быть реализован и на полимерных системах. Это, возможно, откроет новые перспективы практического использования таких полимеров для создания тонкопленочных активных элементов.

Институт кибернетики АН ГрузССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. И. Шерле, В. В. Кузина, Т. И. Андрианова, Р. М. Асеева, С. М. Межиковский, Е. Ф. Разводовский, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А16, 2041, 1974; А. А. Дулов, А. И. Шерле, М. Я. Кушнерев, Е. Ф. Разводовский, В. В. Кузина, Л. А. Абрамова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б16, 83, 1974.
2. S. R. Ovshinsky, Physics Letters, 21, 1450, 1968.
3. C. F. Drake, J. F. Scanlon, J. Non-Crystalline Solids, 2, 148, 1970.
4. A. Szymanski, D. C. Larson, M. M. Labes, Appl. Phys. Letters, 14, 3988, 1969.
5. H. Carchano, R. Lacoste, J. Segui, Appl. Phys. Letters, 19, 414, 1971.
6. В. Н. Бережной, И. И. Гриценко, М. В. Курик, Микроэлектроника, 2, 173, 1973.

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ТЕРМОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ОТВЕРЖДЕННЫХ АМИНАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ТИПА

И. З. Чернин, М. Н. Злобина

В [1, 2] установлено, что процессы структурирования эпоксидных композиций, отвержденных алифатическими аминами без прогревания, протекают не полностью. Поэтому при температурах выше температур размягчения T_p протекают процессы их дальнейшего структурирования. В результате, суммарное значение T_{p_c} композиции может быть представлено зависимостью

$$T_{p_c} = T_{p_x} + \Delta T_{p_n}, \quad (1)$$

где T_{p_x} — температура размягчения композиции, отверженной без прогревания, ΔT_{p_n} — повышение температуры размягчения композиции вследствие ее прогрева.

В большинстве работ, однако, часто подходят с одинаковым критерием в оценке свойств полимерных систем, отвержденных при комнатной и при повышенных температурах. В результате этого не учитываются возможные изменения свойств композиций, подвергающихся нагреву, вследствие изменения их структуры. Поэтому в литературе практически отсутствуют данные о реальных свойствах подобных композиций при температурах выше их T_{p_x} .

Между тем, можно предположить, что в области температур T_{p_x} свойства отвержденных эпоксидных композиций должны претерпевать значительные изменения и их исследование несомненно представляет научный и технический интерес.

Данная работа посвящена исследованию термоупругих свойств эпоксидных композиций с незавершенным процессом структурирования, начиная от их T_p до 150°.

Объектами исследования служили композиции на основе эпоксида марки ЭД-5 ($M_n=450$), отверженные полиэтиленполиамином (ПЭПА) — 10 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы (I); тем же отвердителем + 30 вес. ч. тиокола НСБ, $M_n=1200,6$, $\eta=-99$ пуз (II) и низкомолекулярным полиаминоамидным олигомером марки ПО-300 (продукт ПО-300) с аминным числом 290 (30 вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-5) (III).

Их отверждение проводили при 20° до достижения постоянного значения T_{p_x} без прогревания или с последующим прогреванием при 120° в течение 3 час. Термомеханические (температура размягчения и модуль) свойства и относительное изменение объема определяли по методике [3].

Определение конверсии реакционноспособных эпоксидных групп композиций, отверженных без прогревания, проводили методом ИК-спектроскопии на ИКС-14 при 4520 см^{-1} в течение 1 месяца.

Режимы отверждения, естественно, оказывают влияние на плотность сетки химических связей. Поэтому характер изменения модуля упругости исследуемых композиций с температурой различен.

В случае прогретых систем величина модуля в начале снижается, а затем практически остается постоянной (рис. 1).

Горизонтальный участок кривых характеризует условно-равновесный модуль E_∞ пространственно-структурированного полимера, изменение которого имеет энтропийный характер [4]. В отличие от этого, температурные изменения модуля E_k , отверженных при 20° без последующего прогрева, имеют более сложный характер (кривые 1–3).

Как и в первом случае, наблюдается резкое уменьшение модуля.

В то же время, после достижения минимального значения обнаруживается его систематический рост с температурой. При этом значение модуля асимптотически приближается к величине высокоэластического модуля E_∞ прогретой композиции. Следует также отметить, что варьирование времени и температуры выдержки образцов позволяет изменять модуль E_k систем в широких пределах.

Так, в случае увеличения времени выдержки образца (точки 7, 8) при 130° на 15

Рис. 1. Изменение модуля упругости композиций I (1, 4, 7, 8); II (2, 5) и III (3, 6) после выдержки при 20° в течение 1 месяца (1–3); после прогревания при 120° в течение 3 час. (4–6) и при 130° в течение 15 (7) и 30 мин. (8), 9 – скорость изменения E с температурой для композиции I

и 30 мин. E_k также возрастет и становится равным 310 и 380 кГ/см^2 соответственно. Таким образом, в отличие от систем с устойчивой сеткой химических связей, модуль упругости композиций, отверженных при 20° , при температурах выше T_{px} имеет кинетический характер и зависит при этом от температуры и длительности дополнительного прогревания.

Из данных рис. 1 следует, что $E_k = E_x + \Delta E_k$ (2), где E_x – минимальное значение модуля упругости композиции, отверженной без прогревания, ΔE_k – повышение модуля упругости вследствие доотверждения композиции.

Видно, что абсолютное изменение ΔE_k неодинаково. Это, по-видимому, можно объяснить различной степенью завершенности процессов структурирования при комнатной температуре.

Если условно принять плотность сетки химических связей для прогретой композиции за 100% , то можно оценить относительную завершенность процессов структурирования системы, отверженной без прогревания, исходя из зависимости

$$C = \frac{E_x \cdot 100}{E_\infty}, \quad (3)$$

где C — относительная завершенность процесса структурирования при комнатной температуре, %; E_x — минимальное значение модуля прогретой композиции.

Согласно зависимости (3) установлено, что для композиций I—III, $C=54$; 63 и 83 % соответственно.

Следует однако отметить, что определение степени завершенности систем согласно зависимости (3) позволяет дать не количественную, а скорее качественную оценку.

Отдельно проведенные испытания позволили установить наличие линейной зависимости между значениями T_p и E для композиций I

$$T_p = E_\infty \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (4)$$

где α — угол наклона прямой, равный 31° . Тогда действительное значение модуля соответствующего T_{px} ниже на 25 кГ/см^2 и равно 130 кГ/см^2 .

В то же время установлено, что в подобных композициях имеются олигомеры, не вошедшие в сеть химических связей [5]. Поэтому полученное значение модуля занижено в основном на величину объема, занимаемого олигомером в пространственной сети химических связей [6].

Суммарное влияние этих двух различных факторов на значение модуля упругости, соответствующего T_{px} и следовательно, на оценку завершенности процессов структурирования невелико. Это подтверждено результатами исследований конверсии реакционноспособных эпоксидных групп с помощью ИК-спектроскопии *.

Композиция	I	II	III
C из данных модуля, %	54	63	83
C из данных ИК-спектроскопии, %	60	70	85

Очевидно, что характер изменения E при температурах выше T_{px} отражает скорость «доотверждения» композиций, которую можно выразить отношением dE_k/dT ($\text{кГ/см}^2/\text{мин}$) и определить графически из данных рис. 1, кривая 2. Эти данные показывают, что скорость «доотверждения» с ростом температуры изменяется экстремально (кривая 9), проходя через максимум в области $120. Такая зависимость обусловлена, по-видимому, значительным снижением вязкости систем, приводящим к повышению скорости «доотверждения» при наличии в системе достаточного количества непрореагировавших реакционноспособных групп.$

В то же время происходит нарастание вязкости, вследствие конверсии эпоксидных групп, что в свою очередь снижает скорость «доотверждения» при дальнейшем прогревании.

Представляло интерес оценить характер изменения относительного объема систем при их прогревании методом объемной дилатометрии. Видно, что для системы, в которой процесс структурирования уже завершен (рис. 2, кривая 2), при дополнительном прогревании выше T_p наблюдается закономерное

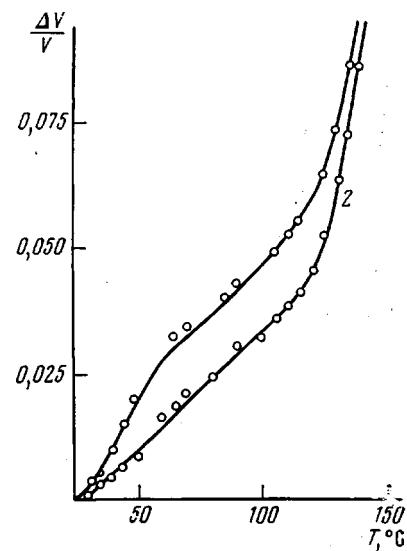


Рис. 2. Изменение относительного объема композиции I при 20° в течение 1 месяца (1) и после прогревания при 120° в течение 3 час. (2)

увеличение объема образца.

В отличие от этого (кривая 1) в результате дополнительного структурирования системы, предварительно отверженной при 20° , в условиях нагревания наблюдается отклонение от линейной зависимости. Установле-

* Авторы выражают признательность Г. С. Китухиной, В. В. Жаркову за проведение испытаний образцов ИК-спектроскопией.

но, что характер изменения кривой I , подобно модулю упругости системы, может быть различен и зависит от времени выдержки и температуры дополнительного нагрева.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для систем с незавершенным процессом структурирования изменение модуля упругости и коэффициентов объемного расширения имеют кинетический характер, что обуславливает различие деформационных и других свойств, определяя в конечном итоге степень приближения пространственно-структурированного полимера к равновесному состоянию.

Поступила в редакцию
11 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Чернин, Высокомолек. соед., *B11*, 757, 1969.
2. И. З. Чернин, Высокомолек. соед., *A13*, 2161, 1971.
3. И. З. Чернин, Высокомолек. соед., *B13*, 502, 1971.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
5. И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 4, 27.
6. М. М. Резниковский, Химич. наука и пром-сть, 1959, № 1, 87.

УДК 541(64+24) : 547.1'128

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

*К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,
Н. В. Перцова, Т. А. Ларина, Т. Н. Балыкова*

Ранее было показано, что одной из причин изменения $[\eta]$ и МВР при низкотемпературной деструкции является присутствие в макромолекулах полидиметилсилоxана (ПДМС) активных концевых групп $-ONa$ и $-OH$ [1]. Согласно данным [2], при проведении ТГА в вакууме можно выделить три этапа термического превращения макромолекул ПДМС: при $\sim 300^\circ$ – разрыв связи $Si-O$ в результате взаимодействия групп $-OH$ и $-ONa$ с основной цепью макромолекул; $\sim 350^\circ$ – разрыв связи $Si-C$ (при этом наблюдается сшивание макромолекул полимера, а концентрация групп OH уменьшается); $\sim 400^\circ$ – деполимеризация, обусловленная термическим разрывом связей $Si-O$ и $Si-C$.

В [3] проведена оценка сравнительной устойчивости в условиях термического гидролиза связей $Si-O$ и $Si-C$ в зависимости от природы заместителя у атома кремния. Показано, что через 120 мин. прогревания в вакууме при 350° отношение числа разрыва связей $Si-O/Si-C=10,5$ для гексадиметилсилоxана и $Si-O/Si-C=1$ для гексадиметилдифенилсилоxана, у которого одна метильная группа замещена на фенильную. Таким образом, наличие фенильных заместителей у атома кремния оказывает стабилизирующее влияние в отношении реакции гидролиза основной цепи.

Приведенные данные характеризуют процессы, развивающиеся в ПДМС при температурах выше 300° . Однако изменение $[\eta]$ и МВР ПДМС наблюдается и при более низких температурах, когда еще нет ощутимых потерь в весе [1]. Было высказано предположение о причинах, влияющих на скорость и характер изменения $[\eta]$ и МВР.

Цель настоящего исследования – изучение изменения $[\eta]$ и МВР полисилоxанов различной структуры при низкотемпературной деструкции (до 300°). На основании полученных данных проведен анализ развивающихся при температуре ниже 300° процессов с привлечением имеющихся в литературе данных о химических процессах, протекающих при температурах выше 300° , поскольку очевидно, что изменение молекулярно-весо-