

УДК 541(64+127):539.2:547.565

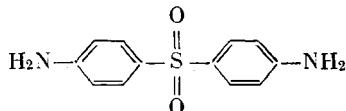
**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА РЕЗОРЦИНА**

***B. B. Кочервинский, B. Г. Шевченко, A. T. Пономаренко,
B. Г. Соколов, M. A. Ахмаметьев, B. M. Соболевский,
Ю. В. Зеленев, H. C. Ениколопян***

С помощью электрофизических методов исследовали кинетику образования сетчатых полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и 4,4'-диаминофенилсульфона и их релаксационные свойства. Предложен метод определения энергии активации вышеуказанного процесса по характерным точкам на кривых проводимость – время. На основе анализа изменения диэлектрической проницаемости в области фазового перехода ДГЭР высказано предположение о существовании в его расплаве устойчивых ассоциатов с параллельной ориентацией молекул. Показано, что повышение температуры отверждения приводит к запределиванию времени релаксации высокотемпературного процесса. В полимерах, полученных при недостатке амина, зафиксирована сегментальная подвижность за счет дефектов в трехмерной сетке. Сетчатые полимеры, полученные с избытком амина, характеризуются структурной неоднородностью, что проявляется в виде узких максимумов на кривых температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$. Показано, что при избыточных концентрациях ДГЭР, начиная с 1,4 от стехиометрического, последний выполняет функцию пластификатора.

В данной работе изучали кинетику образования и релаксационные свойства трехмерных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР). Обе задачи решали с использованием электрофизических методов, которые в настоящее время получили широкое распространение [1–3] из-за их простоты и высокой чувствительности к изменению электрических характеристик при формировании сетчатых полимеров. Метод диэлектрической релаксации применительно к блочному состоянию полимера также весьма информативен [4–7] при изучении молекулярной подвижности в трехмерных полимерах.

Выбор ДГЭР диктовался его малой молекулярной массой ($M=222$). В качестве сшивющего агента выбран высокотемпературный отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) следующей структурной формулы:



При этом можно ожидать получения трехмерного полимера, обладающего высокой жесткостью. Действительно, из работ [8, 9] следует, что жесткость образующегося сетчатого полимера на основе, например, эпоксидного и эфиракрилатного олигомеров зависит от молекулярной массы исходного олигомера. Снижение молекулярной массы исходного олигомера в гомологическом ряду полиэпоксидов приводит к повышению температуры стеклования T_c сетчатого полимера; из ЭД-5 ($M \sim 400$) можно получить трехмерный полимер с $T_c \approx 124^\circ$ [8].

Исходные вещества. ДГЭР — технический продукт, разгоняли в вакууме: т. пл.=38–41°, т. кип.=134–136° (0,01 torr); ДАДФС — перекристаллизовывали из спиртового раствора; т. пл.=178–178,5°.

Методика измерения. Особенность методики исследования заключалась в том, что измерение кинетики формирования сетчатых полимеров и изучение их электрических свойств после завершения процесса проводили на одних и тех же образцах. Перед проведением опытов реагенты тщательно перемешивали и помещали в трехэлектродную ячейку, выполненную из нержавеющей стали. Ячейку выдерживали при температуре опыта. Расплав дополнительно перемешивали 3–5 мин. для получения однородной смеси.

В ходе опыта регистрировали изменения емкости C и проводимости системы на частоте 11 кГц с помощью прибора ИКП-1М, описанного в [10], представляющего собой измеритель комплексной проводимости, позволяющий регистрировать в течение всего опыта действительную и мнимую компоненты комплексной проводимости. Диапазон измеряемых величин $C=10^5–10^{-1}$ пФ, $1/R=10^{-3}–10^{-9}$ ом⁻¹, точность измерений $\pm 0,5\%$.

О завершении процесса судили по прекращению изменения C и $1/R$, что наступало через 6–8 час. от начала опыта. Степень превращения эпоксидных групп в зависимости от условий менялась в интервале 80–95%.

Измерение диэлектрических свойств отверждаемых полимеров проводили на переменном токе с помощью установки типа ТР-9701 фирмы «Орион», диапазон рабочих частот 50 Гц – 300 кГц. Ошибка в определении ϵ' составляла 5%, а $\operatorname{tg} \delta$ – 10%.

Кинетика образования сетчатых полимеров. Основная задача работы — проследить влияние температуры отверждения и соотношения реагентов на кинетику отверждения и релаксационные характеристики готовых продуктов. При стехиометрическом соотношении компонент температура отверждения варьировалась в интервале 110–190°; при температуре отверждения 150° варьировалось соотношение ДГЭР – ДАДФС (соотношение указывается по функциональным группам). На рис. 1, а представлены временные зависимости проводимости σ и диэлектрической проницаемости ϵ' на переменном токе при различных температурах отверждения. На кривой $\sigma-t$ отчетливо видны два максимума. Следует обратить внимание на тот факт, что положение второго максимума достаточно сильно зависит от температуры отверждения. Общепризнано, что подобный экстремальный характер проводимости вызван релаксационными процессами при переходе полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное [1–3, 11]. Действительно, общее выражение для проводимости σ на переменном токе имеет вид [12]

$$\sigma = \sigma_{\text{пост}} + 2\sigma_{\text{макс}} \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{пост}}$ — сквозная проводимость за счет наличия свободных носителей тока; $\sigma_{\text{макс}}$ — величина проводимости в максимуме; ω — частота; τ — время релаксации.

Согласно выражению (1), при изменении τ в ходе процесса при фиксированной частоте поля в некоторый момент выполняется условие $\omega\tau=1$, и σ при этом достигает максимального значения. Подтверждением релаксационной природы этих максимумов может служить дисперсия диэлектрической проницаемости (рис. 1, а), которая наблюдается при тех же временах.

Причины появления первого максимума на кривых $\sigma-t$ недостаточно понятны. При исследовании процессов радикальной полимеризации [11] наличие подобного максимума связывали с протеканием побочных реакций (распад перекисей и т. д.), приводящих к генерации примесных носителей тока.

Можно допустить, что выравнивание температуры смеси после ее введения в ячейку приводит к наблюдаемому росту σ и снижению ϵ' (рис. 1, б). Однако при повышении температуры процесса от 110 до 190° наблюдается даже некоторое смещение первого максимума в область меньших времен,

что позволяет считать эту причину маловероятной. Скорее можно предположить, что ДГЭР и ДАДФС в начальный период дают при выбранных температурах микрогетерогенную смесь, и, таким образом, рост σ и падение ϵ' на первом участке кривой $\sigma-t$, по-видимому, характеризует кинетику гомогенизации расплава. Действительно, по причинам, указанным в работе [13], переход от гетерогенной системы к гомогенной может приводить как к росту σ , так и к падению ϵ' .

При варьировании соотношения реагирующих компонент временные зависимости σ и ϵ' (рис. 1, а) качественно имеют тот же вид, что и на

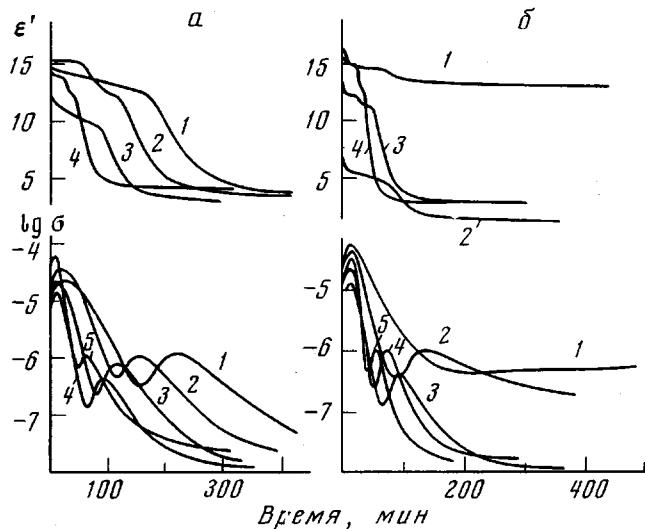


Рис. 1. Кинетика изменения проводимости и диэлектрической проницаемости в ходе реакции; $f=11 \text{ кг/л}$:

а — соотношение ДАДФС : ДГЭР = 1 : 1; Т, °С: 1 — 120, 2 — 130, 3 — 140, 4 — 150, 5 — 160; б — сопрежание ДАДФС (доля от стехиометрического состава по группам): 1 — 0,6; 2 — 0,8; 3 — 1,0; 4 — 1,2; 5 — 1,4; т. отв. — 150°

рис. 1, а, причем увеличение концентрации отвердителя равносильно повышению температуры отверждения. Такой результат подтверждает наблюдавшуюся ранее температурно-концентрационную эквивалентность для других систем [14].

Обращает на себя внимание тот факт, что ширина второго максимума на кривых $\sigma-t$ и его амплитуда зависят от соотношения реагентов и температуры реакции (рис. 1). Указанные различия, нуждающиеся в специальном исследовании, характеризуют скорость перехода полимера в стеклообразное состояние и могут быть применены для выбора температурного режима реакции.

Как следует из рис. 1, выявлено две области дисперсии ϵ' , которые можно связать с замораживанием различных видов подвижности. Основное падение ϵ' (вторая область дисперсии) можно объяснить замораживанием сегментальной подвижности в процессе перехода системы из высокоэластического состояния в стеклообразное [3]. Первая область дисперсии, вероятнее всего, отражает гетерогенный характер формирования сетки и означает, например, что и в рассматриваемых полимерах при их формировании содержатся области густой и редкой спшивки [9]. Тогда указанный переход может возникать вследствие межслоевой поляризации из-за различия проводимости и диэлектрической проницаемости зон густой и редкой сетки. Характер изменения ϵ' в области этого перехода указывает на вымораживание в ходе процесса степеней свободы, ответственных за межслоевую поляризацию.

Известно, что при исследовании процессов полимеризации электрическими методами, приняв ряд допущений [15], можно получить определенную количественную информацию о динамике процесса. В частности, по скорости спада проводимости при различных температурах реакции можно определить величину энергии активации процесса [16]. Используя данные, приведенные на рис. 1, построена зависимость скорости спада проводимости на первом участке кривой $\sigma-t$ от обратной температуры (рис. 2). В области температур $110-130^\circ$ величина энергии активации процесса E_a составляет $20,8 \text{ ккал/моль}$, а для температур $130-190^\circ - 10,4 \text{ ккал/моль}$. Последняя величина хорошо согласуется с величинами E_a , найденными другими методами (калориметрия, дилатометрия). Столь высокое значение E_a для области температур $110-120^\circ$ может быть следствием неполной растворимости ДАДФС при таких температурах. Тогда величина энергии активации может быть завышена вследствие негомогенности смеси.

Расчет величины E_a полимеризации можно осуществить также по температурной зависимости положений максимумов и минимумов на кривых $\sigma-t$ (рис. 1). Поскольку на кривой $\lg \sigma-t$ имеется значительный линейный участок, можно предположить, что сквозная проводимость $\sigma_{\text{пост}}$ в соотношении (1) меняется по закону $\sigma_{\text{пост}} = \sigma_0 e^{-wt}$, где σ_0 — начальная проводимость, w — скорость реакции. В то же время можно принять, что аналогичным образом зависит от времени t , т. е. $t = t_0 e^{wt}$, где t_0 — время релаксации исходной смеси*. Подставляя записанные выражения в формулу (1), дифференцируя и решая относительно $t_{\text{мин}}$ и $t_{\text{макс}}$, получаем (при условии $wt_0 \ll \sigma_{\text{макс}}/\sigma_0$)

$$t_{\text{мин}} = -\frac{1}{2w} \ln(2b\xi) \quad (2)$$

$$t_{\text{макс}} = -\frac{1}{2w} \ln b, \quad (3)$$

где $b = \omega t_0$, $\xi = \sigma_{\text{макс}}/\sigma_0$. Поскольку b и ξ слабо зависят от температуры, $t_{\text{макс}}$ и $t_{\text{мин}}$ имеют примерно такую же температурную зависимость, как и суммарная скорость процесса; если $w \sim e^{-E_a/RT}$, то $t_{\text{мин, макс}} \sim e^{E_a/RT}$.

Тогда из зависимостей $\lg t_{\text{мин, макс}} - 1/T$ (рис. 2) можно найти энергию активации процесса. Обе зависимости линейны и с одинаковым наклоном $E_a = 10,2 \text{ ккал/моль}$. Это означает, что наблюдаемая энергия активации реакции вплоть до перехода полимера в стеклообразное состояние не зависит от конверсии реагентов. Найденное таким образом значение E_a практически совпадает с величиной, полученной из скорости спада проводимости, при температурах $130-190^\circ$, что указывает на правомерность таких расчетов. Следует отметить, что подобный метод расчета E_a более удобен для температур реакции, при которых максимумы и минимумы на кривых $\sigma-t$ регистрируются достаточно отчетливо.

Релаксационные свойства сетчатых полимеров. Прежде чем перейти к анализу результатов измерения $\tg \delta$ и ϵ' отверженных полимеров, рассмотрим данные по диэлектрической проницаемости ДГЭР. Из рис. 3 видно, что при нагревании в области 40° наблюдается подъем, который мы связываем с плавлением ДГЭР. При охлаждении расплава ДГЭР со скоростью 1 град/мин не наблюдается ожидаемой кристаллизации в области температуры плавления. Напротив, вплоть до температур -20° ДГЭР остается в жидком состоянии, о чем можно судить по характеру зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Ниже этой температуры наблюдается переход ДГЭР в твердое состояние, о чем свидетельствует спад ϵ' (рис. 3). Имеются сведения о том, что при этом ДГЭР не кристаллизуется, а переходит в стеклообразное метастабильное со-

* В первом приближении t_0 — величина, обратно пропорциональная собственной частоте колебаний молекул в жидкости и потому слабо зависит от температуры.

стояние. При последующем разогревании происходит вначале размягчение ДГЭР, а затем уже его кристаллизация.

Возможность образования стеклообразного состояния ДГЭР при низкой температуре подтверждается анализом дифрактограммы исходного ДГЭР. Это вещество не является полностью кристаллическим, а содержит ~40% аморфной фазы.

Было также замечено, что расплав ДГЭР обладает «памятью» по отношению к термической предыстории. Время, в течение которого ДГЭР может при комнатной температуре ($<_{\text{т. пл.}}$ на $\sim 20^{\circ}$) находиться в жидкок

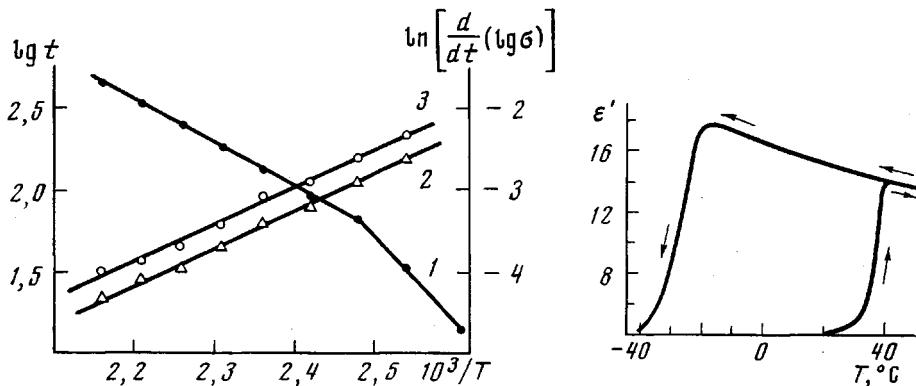


Рис. 2

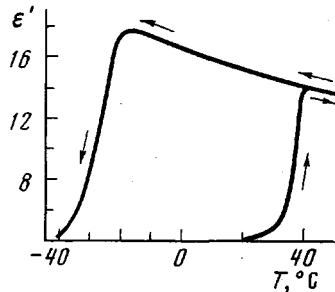


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости спада проводимости σ (1), t_{\min} (2) и t_{\max} (3) от температуры реакции (соотношение компонент стехиометрическое)

Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ДГЭР; $f=100 \text{ кГц}$

состоянии, зависит от его исходной температуры. Например, при прогревании ДГЭР до 150° он остается жидким при комнатной температуре 6–7 дней. Все эти факты свидетельствуют о возможном образовании в расплаве ДГЭР устойчивых ассоциатов. Имея данные по температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости (рис. 3), можно сделать определенные выводы о структуре ближнего порядка в этих ассоциатах. Для этого, согласно [17], мы рассчитали величину

$$B(T) = \frac{4\pi N_0}{3k} \overline{mm^*} = [\varepsilon_s(T) - \varepsilon_s(0)] \frac{2\varepsilon_s(T) + \varepsilon_s(0)}{3\varepsilon_s(T)} T, \quad (4)$$

где N_0 – число диполей в единице объема; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; m – дипольный момент некоторой молекулы; m^* – дипольный момент сферы, поляризованной этой молекулой; $\varepsilon_s(0) = \varepsilon_\infty \approx n^2$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Расчет показывает, что величина фактора $B(T)$ с ростом температуры падает. Так как $B(T) \sim \overline{mm^*}$, то такой факт указывает [17], что за счет короткодействующих сил структура ближнего порядка в расплаве ДГЭР должна характеризоваться параллельной ориентацией соседних молекул. Этот результат важен при трактовке детального механизма образования сетчатых полимеров с участием ДГЭР и ДАДФС.

О характере релаксационных процессов в отверженных сетчатых полимерах судили по температурно-частотным зависимостям $\operatorname{tg} \delta$ и ε' . В первую очередь определяли влияние температуры отверждения на характеристики высокотемпературного релаксационного процесса (α -дисперсии). На рис. 4 представлена температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ на частоте 10^5 Гц для полимеров, отверженных при различных температурах. В ряде случаев приведены только левые ветви релаксационных кривых, так как максимум $\operatorname{tg} \delta$ и правая часть кривой приходились на температуры, когда

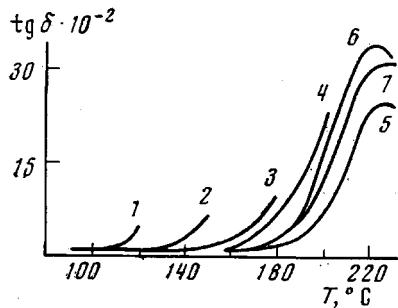


Рис. 4

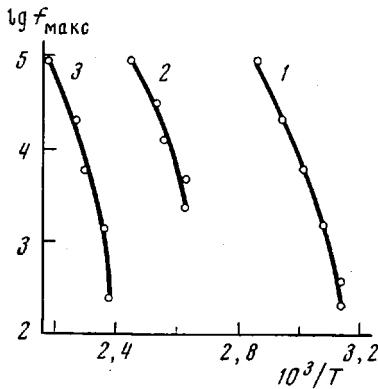


Рис. 6

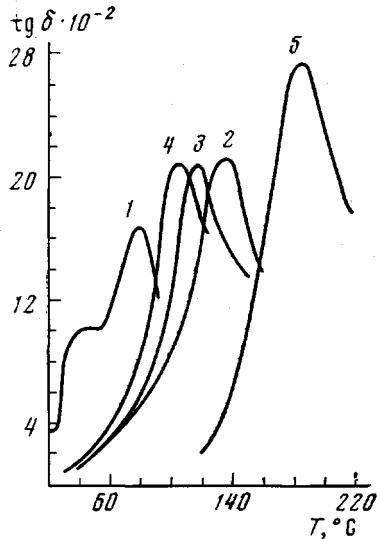


Рис. 5

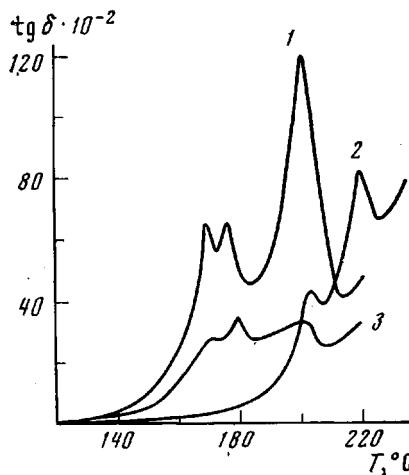


Рис. 7

Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для полимеров, отверженных при 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4), 170 (5), 180 (6) и 190° (7); $f=100 \text{ кг/с}$, соотношение ДГЭР: :ДАДФС=1:1

Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для полимеров, отверженных при недостатке амина

Содержание ДАДФС (доля от стехиометрического): 1 – 0,4; 2–4 – 0,6; 5 – 0,8; т. отв.=150°;
1, 2, 5 – 100; 3 – 10; 4 – 1 кг/с

Рис. 6. Зависимость $\lg f_{\max} \cdot 10^3/T$ для отверженных полимеров с различным содержанием амина в исходной смеси

Содержание ДАДФС (доля от стехиометрического): 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8; т. отв.=150°

Рис. 7. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ полимеров, отверженных при избытке амина

Содержание ДАДФС (доля от стехиометрического): 1, 3 – 1,4; 2 – 1,2; т. отв.=150°; 1, 2 – 20, 3 – 100 кг/с

нарушался естественный адгезионный контакт между электродом и трехмерным полимером.

В этих случаях сравнение кривых 1–4 (рис. 4) проводили по положению левой ветви кривой в области температур, не превышающих температуру отверждения. Из рис. 4 видно, что при низких температурах отверждения увеличение последней приводит к существенному смещению кривой $\text{tg } \delta(T)$ в сторону более высоких температур. Начиная с т. отв.=

$=150^\circ$, смещение релаксационных кривых становится менее существенным и не столь закономерным (кривая с т. отв. $=170^\circ$ даже не укладывается в общую закономерность). Таким образом, жесткость образующейся трехмерной сетки по мере увеличения температуры отверждения имеет тенденцию к запределиванию. Причина такого поведения может заключаться в том, что некоторое увеличение степени превращения, имеющее место при более высоких температурах отверждения, сопровождается, по-видимому, частичной деструкцией получаемого продукта, приводящей к ослаблению жесткости трехмерного каркаса.

Выяснялось также влияние отклонения от стехиометрического соотношения ДГЭР и ДАДФС на характер релаксационных процессов. На рис. 5 представлены некоторые из кривых температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ для сетчатых полимеров, полученных при недостатке ДАДФС. Вид кривых и их температурное положение при различных частотах поля указывают на релаксационный характер наблюдаемых процессов движения. На рис. 6 представлены для них же зависимости $\lg f_{\max} - 10^3/T$, построенные из кривых $\text{tg } \delta(T)$, снятых в широком частотном интервале. Видно, что для всех трех образцов полимеров эти зависимости не подчиняются уравнению Аррениуса, что характерно для сегментальной подвижности. Такой результат указывает на то, что если реакция протекает при недостатке отвердителя, появляются дефекты в трехмерной сетке в виде незавершеностей пространственной структуры, вследствие чего и становятся возможными кооперативные формы движения.

Для полимеров, полученных при существенном недостатке амина (например, 0,4 от стехиометрического), на кривой $\text{tg } \delta - T$ (рис. 5) обнаруживается, кроме того, низкотемпературный релаксационный процесс. Его положение приходится примерно на область плавления ДГЭР (рис. 3) и позволяет связать указанный процесс с релаксацией свободных молекул ДГЭР. По-видимому, при существенном недостатке амина единый трехмерный каркас не формируется, так как часть молекул ДГЭР не участвует в образовании трехмерной сетки.

Для рассматриваемых полимеров характерно повышение $\text{tg } \delta_{\max}$ (рис. 5) и полной величины поглощения при увеличении доли отвердителя. В предположении постоянства ширины спектра времен релаксации, о чем можно судить по сохранению формы кривой диэлектрического поглощения, этот результат следует связывать, в первую очередь, с увеличением концентрации дипольных групп. Приближение доли амина к стехиометрическому должно приводить к относительному повышению содержания гидроксильных групп за счет взаимодействия NH_2 -групп с эпоксидным кольцом. Поэтому можно заключить, что кинетическая единица, принимающая участие в релаксации, содержит OH -группу в качестве фрагмента. Такой вывод соответствует данным работы [8], согласно которым высокотемпературные процессы релаксации в полиэпоксидах тоже связаны с движением участков, содержащих гидроксильные группы.

Можно видеть (рис. 6), что по мере приближения содержания ДАДФС к стехиометрическому релаксационные процессы смещаются к более высоким температурам. Это свидетельствует об увеличении жесткости образующегося сетчатого полимера.

Полимеры, полученные при избытке отвердителя, обнаруживают поведение, характерное для структурно-неоднородных сред. На рис. 7 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для сетчатых полимеров с содержанием амина в исходной смеси 1,4 и 1,2 от стехиометрического. Видно, что на фоне плавной кривой обнаруживается ряд острых пиков. Нам представляется, что это связано с характером распределения ДАДФС по объему. Аномальное поведение проводимости на начальных стадиях реакции, отмеченное выше, связано, по-видимому, с недостаточно полным растворением отвердителя. Вполне вероятно, что при его большом избыт-

ке в полимере существуют зоны нерастворившегося амина, которые и могут быть ответственны за столь необычный вид кривых $\text{tg } \delta(T)$. На это указывает ослабление отмеченных пиков при уменьшении начального содержания амина до 1,2 от стехиометрического (рис. 7), где гетерогенность должна быть менее выражена. Более того, можно заметить, что интенсивность максимумов существенно зависит от частоты внешнего электрического поля. Такой факт наряду с необычно малой шириной пиков и большими значениями $\text{tg } \delta$ заставляет связать отмечаемые максимумы с проявлением свободных носителей тока в зонах с избытком ДАДФС.

Следует также обратить внимание на то, что при увеличении концентрации отвердителя с 1,2 до 1,4 от стехиометрического (рис. 7) высокотемпературный подъем $\text{tg } \delta$ сдвигается по оси абсцисс на 40° . Это означает, что не вступивший в реакцию ДАДФС играет роль пластификатора, и релаксационные процессы смешаются поэтому в область низких температур.

Московский текстильный институт
Институт химической физики АН СССР
Институт автоматики и электрометрии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
26 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Delmont, J. Appl. Polymer Sci., 2, 108, 1959.
2. E. N. Haras, H. Gringras, D. Katz, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3505, 1965.
3. В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рощупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 2425, 1975.
4. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
5. Г. П. Михайлов, Ц. П. Левицкая, Сб. Электрические и высоковольтные характеристики эпоксидных компаундов, «Наука», 1967.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
7. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
8. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. П. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 2297, 1970.
9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
10. М. А. Ахмаметьев, С. М. Казаков, К. М. Соболевский, Б. Н. Суматльнов, Ю. Я. Шагалов, Автометрия, 1971, № 2, 56.
11. В. В. Кочервинский, Диссертация, 1971.
12. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехиздат, 1949.
13. С. С. Духин, В. Н. Шилов, Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах, «Наукова думка», 1972.
14. Н. И. Коржун, Диссертация, 1973.
15. R. Fava, A. Horsfield, Brit. J. Appl. Phys., D1, 117, 1968.
16. R. W. Warfield, M. C. Petree, SPE Trans., 1, 3, 1961.
17. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.