

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1979

УДК 541.64:539.199:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ С ПОМОЩЬЮ ПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

Дадали А. А., Пономарева Т. И., Смирнов Ю. Н.,
Иржак В. И., Розенберг Б. А.

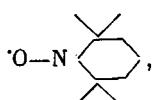
Изучена температурная зависимость времени корреляции вращательной диффузии спиновых меток и зонда в полимере, полученным сополиконденсацией диаминопентана, диглицидилового эфира резорцина и фенилглицидилового эфира. Показано, что поведение парамагнитных частиц зависит как от их типа, так и структуры сетки, определяемой соотношением между бифункциональным и монофункциональным эпоксидными соединениями. Сделана попытка установить связь между характером динамики парамагнитных частиц и молекулярным движением фрагментов сетки.

В настоящее время для получения информации о структуре и молекулярной подвижности в полимерах широко используют методы спиновых зондов и меток [1–7]. Считается [4, 8, 9], что вращательная подвижность спинового зонда в линейных и слабо структурированных полимерах определяется интенсивностью сегментального движения. Вместе с тем установлено [10], что зонд локализуется в местах с пониженной плотностью цепей и может быть использован для характеристики молекулярного движения в этих областях [11]. Этот вывод имеет непосредственное отношение к густосетчатым полимерам, хотя в целом температурное поведение зонда в этих системах изучено недостаточно. В тех случаях, когда сетка была получена путем полимеризации главным образом олигоэфиракрилатов [12, 13], был сделан вывод об определяющем значении локального движения.

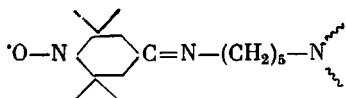
В настоящей работе изучены полимеры, полученные поликонденсационным путем. Основной целью было установление связи динамики парамагнитных частиц с типом молекулярного движения в полимере и его структурой. Поскольку зонд может локализоваться в рыхлых местах, представляло интерес проследить за поведением меток, причем были выбраны метки с разным объемом и разной степенью связности с элементами структуры сетки.

Сетчатые полимеры с регулируемой густотой сшивки получали путем конденсации варьируемых количеств бифункционального диглицидилового эфира резорцина (ДГР) и монофункционального фенилглицидилового эфира (ФГЭ) с тетрафункциональным агентом диаминопентаном (ДАП). Во всех случаях поддерживали эквифункциональное соотношение между реагентами. Режим отверждения – 24 часа при 40 и 60° обеспечивал максимально возможную глубину реакции.

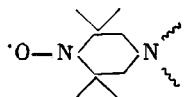
В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал



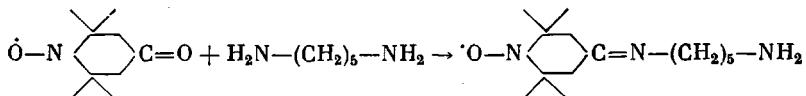
вводимый в реакционную смесь до начала отверждения. Применили метки двух типов: присоединенную к сетке цепью из семи атомов (метка I)



и непосредственно соединенную с сегментом сетки (метка II)



Для введения метки I синтезировали амин-радикал по реакции



Метку II получали из радикала



Для контроля посадки радикала на полимер проводили экстракцию ацетоном. По отсутствию сигнала ЭПР в растворе можно было судить о полном протекании реакции.

Температурную зависимость времени корреляции τ_c вращательной диффузии парамагнитных частиц снимали на спектрометре ЭПР-В при амплитуде модуляции 0,3 Гц и частоте модуляции 100 кГц; мощность сверхвысокой частоты была далекой от насыщающей. Расчет времени корреляции проводили, используя в «быстрой» области движения теорию Кивелсона - Фрида [14, 15], в «медленной» - метод, изложенный в работах [16, 17]. Анализ спектров ЭПР показал, что зависимость параметра $R = \Delta H^- / \Delta H^+$ от сдвига низкопольной компоненты ΔH^+ триплета нитроксильного радикала попадает в область, которая определяется только моделью движения радикала. Это означает, что вклад анизотропного вращения радикала в форму линии ЭПР отсутствует [18]. Таким образом, изменение скорости вращения парамагнитных частиц без выделенных осей вращения определяется только «температурой» их ближайшего окружения и кинетических единиц, на которых локализованы метки.

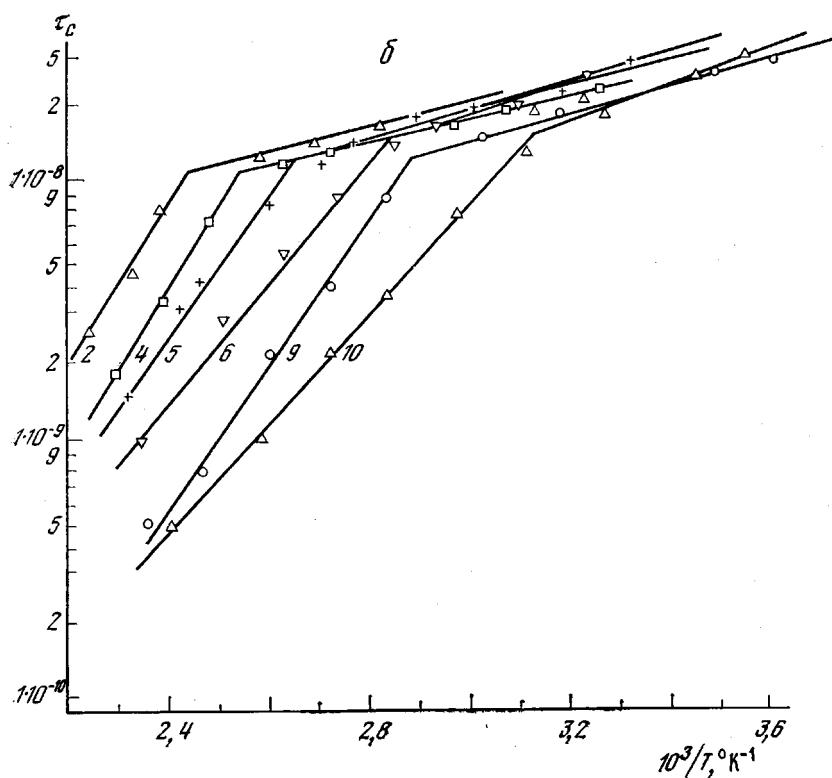
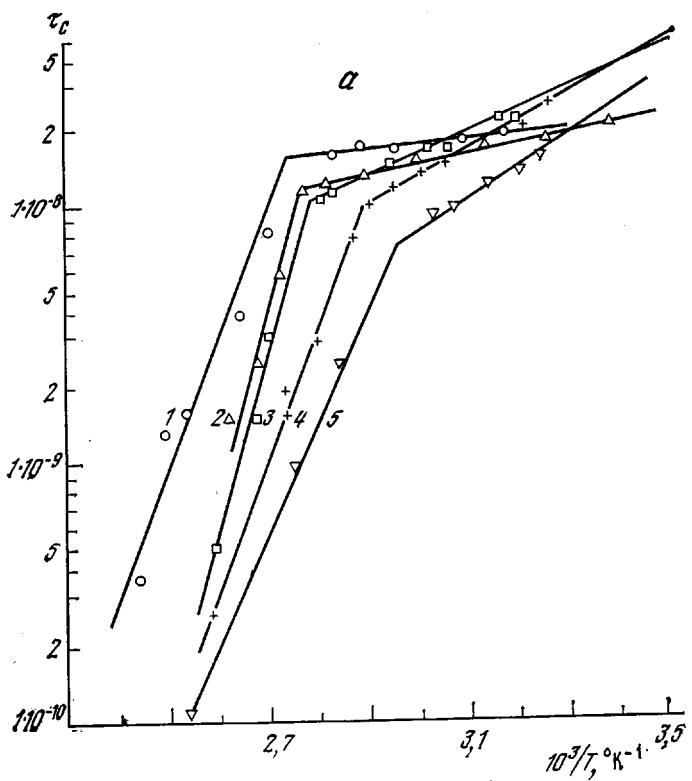
На рис. 1 представлена температурная зависимость τ_c парамагнитных частиц для полимеров различного состава.

В случае зонда аррениусова зависимость τ_c от температуры во всем исследованном температурном интервале изображается в виде прямой. В случае меток наблюдается излом, причем температура излома зависит как от состава полимера, т. е. густоты сетки, так и от типа используемой метки: для метки I температура излома ниже, чем для метки II. Температура стеклования, определенная термомеханическим способом, дает еще более низкие значения (табл. 1).

Таблица 1

Свойства эпоксидных полимеров

ФГЭ, мол. доля	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффици- ент упаковки	k_2	T_c , °C	Temperatura izlo- ma, °C	
					метка I	метка II
0	1,228	0,703	0,129	63	91	142
0,1	1,226	0,704	0,140	56	89	130
0,2	1,212	0,698	0,149	46	84	-
0,3	1,206	0,696	0,160	38	72	118
0,4	1,202	0,695	-	34	65	100
0,5	-	-	-	-	-	77
0,6	-	-	-	-	60	-
0,7	-	-	-	-	-	72
1,0	-	-	-	-	-	45



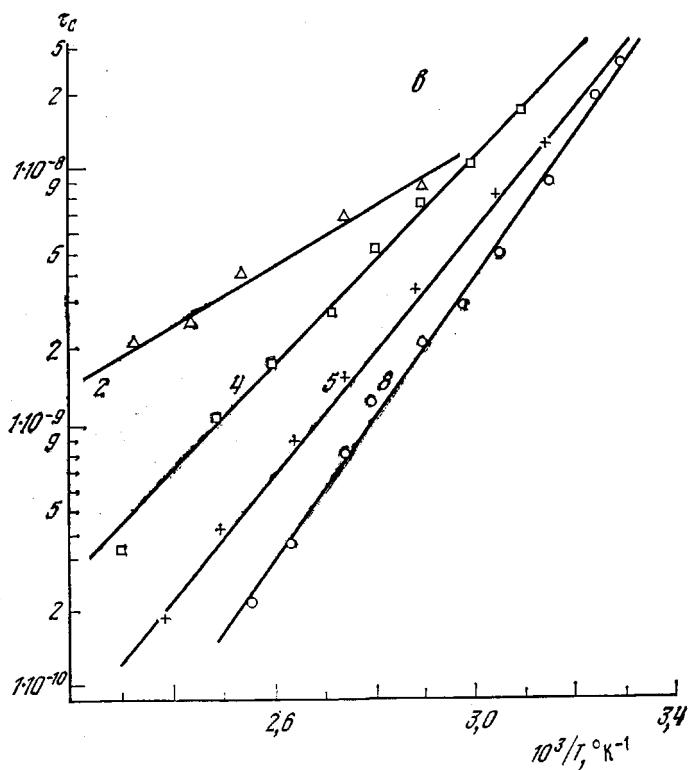


Рис. 1. Температурная зависимость времени корреляции вращательной диффузии метки I (а), метки II (б) и зонда (с) в зависимости от состава полимера
Мольная доля ФГЭ: 0 (1); 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,4 (5), 0,5 (6),
0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (10)

В области высоких температур подвижность парамагнитных частиц закономерно снижается в ряду: зонд — метка I — метка II, т. е. подвижность частицы тем больше, чем меньше степень ее связанности с сеткой. При низких температурах подвижность парамагнитных частиц приблизительно одинакова для всех типов и характеризуется низким значением энергии активации (табл. 2). Очевидно, это вызвано тем, что поведение парамагнитных частиц при низких температурах определяется мелко-масштабным локальным движением.

Наличие изломов аррениусовой зависимости τ_c в случае меток указывает на изменение механизма их движения. Высокие значения энергии активации движения меток в высокотемпературной области указывают на то, что подвижность их связана с сегментальными движениями цепей. То, что температура перехода от локального к сегментальному движению существенно превышает температуру стеклования T_c , определенную термомеханическим способом, не должно вызывать удивления: это связано с различием в частотных характеристиках используемых методов. Зависимость же температуры излома от типа метки указывает определенным образом на роль дефектности сетчатой структуры, которая обусловлена присоединением метки. Метка с большим объемом вносит большее возмущение в полимерную матрицу, создавая в местах присоединения локальные участки с более рыхлой упаковкой цепей. Естественно, что это должно отразиться на температурном поведении соответствующей парамагнитной частицы.

Как видно из рис. 2 и табл. 2, энергия активации существенно зависит от типа метки и плотности спивки сетчатого полимера. В низкотемпературной области значения E_a растут с увеличением содержания ФГЭ, т. е.

уменьшением числа узлов, в высокотемпературной области падают. Но во всех случаях движение метки I характеризуется более высокими значениями энергии активации.

Уменьшение энергии активации вращательной диффузии меток в высокотемпературной области по мере разрежения сетки кажется вполне понятным: растет величина свободного объема (увеличивается значение константы k_2 Симхи — Бойера), возможно, уменьшается размер кинетиче-

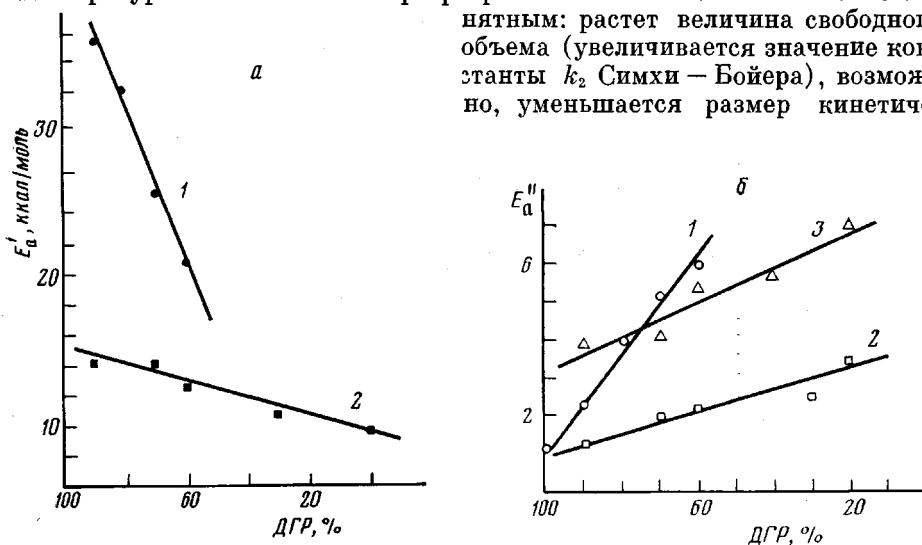


Рис. 2. Зависимость энергии активации вращательной диффузии парамагнитных частиц от мольного состава полимера в высокотемпературной (а) и низкотемпературной области (б); 1 — метка I, 2 — метка II, 3 — зонд

ской единицы — сегмента. Большая величина E_a в случае метки I указывает на то, что величина сегмента играет в этом случае определяющую роль.

Закономерности изменения величины E_a в низкотемпературной области также указывают на то, что решающее значение имеет размер кинетической единицы. С увеличением густоты сетки плотность упаковки при низких температурах растет, а энергия активации падает. Если учесть, что локальное движение в сетке — это вращение сравнительно небольших фрагментов цепи, а при разрежении в движении начинают принимать участие цепи, присоединенные к сетке одним концом, т. е. существенно

Таблица 2

Параметры уравнения Аррениуса для τ_c вращения парамагнитных частиц в сетчатых полимерах различного состава

ФГЭ, моль/доли	E_a , ккал/ моль	A , сек^{-1}	$E'a'$, ккал/ моль	A' , сек^{-1}	$E''a'$, ккал/ моль	A'' , сек^{-1}	$E'a$, ккал/ моль	A' , сек^{-1}	$E''a$, ккал/ моль	A'' , сек^{-1}
	зонд	метка I					метка II			
0	—	—	—	—	1,1	—	—	—	—	—
0,1	3,9	$2,7 \cdot 10^{-10}$	35,2	$5,9 \cdot 10^{-30}$	2,3	$5,1 \cdot 10^{-10}$	14,1	$3,4 \cdot 10^{-16}$	1,3	$5,9 \cdot 10^{-19}$
0,2	—	—	32,7	$1,1 \cdot 10^{-28}$	3,9	$4,6 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—
0,3	4,0	$1,9 \cdot 10^{-10}$	25,4	$8,7 \cdot 10^{-25}$	5,1	$5,8 \cdot 10^{-12}$	14,0	$1,7 \cdot 10^{-16}$	1,9	$1 \cdot 10^{-10}$
0,4	5,4	$1,7 \cdot 10^{-11}$	20,8	$2,6 \cdot 10^{-22}$	5,9	$1,2 \cdot 10^{-12}$	12,4	$7,4 \cdot 10^{-16}$	2,2	$6,5 \cdot 10^{-10}$
0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,6	5,6	$1,15 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	—	—	—	—
0,7	—	—	—	—	—	—	10,4	$4,9 \cdot 10^{-15}$	2,4	$5,4 \cdot 10^{-10}$
0,8	7,0	$1,05 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	—	—	9,6	$3,7 \cdot 10^{-15}$	3,4	$4,7 \cdot 10^{-11}$

Примечание. E_a' — энергия активации вращения спиновой метки выше температуры перегиба; E_a'' — то же, ниже температуры перегиба.

более крупные единицы, причем по мере разрежения сетки число таких единиц возрастает, можно понять, что это приведет к эффективному увеличению среднего размера кинетической единицы по мере увеличения доли ФГЭ в системе. Свидетельством в пользу взаимосвязи между величиной кинетической единицы и E_a может служить линейная зависимость между энтропией и энергией активации вращательной диффузии и компенсационный эффект (рис. 3). Примечательно, что на одну зависимость укладыва-

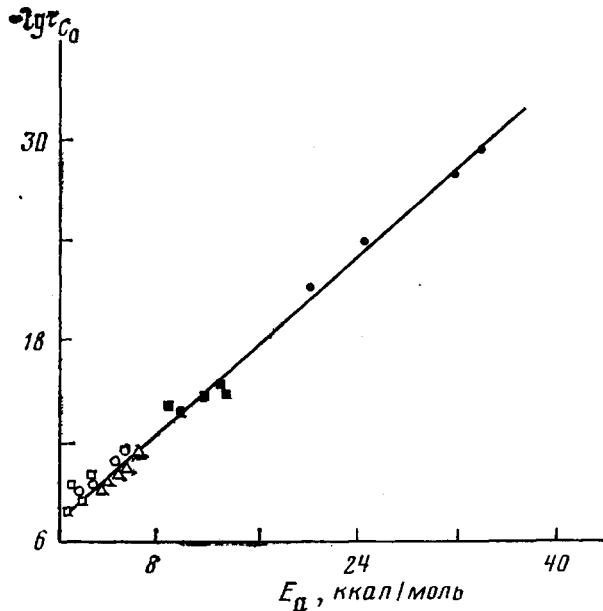


Рис. 3. Корреляция между энергией и предэкспоненциальнym множителем вращательной диффузии парамагнитных частиц. Обозначения, как на рис. 2

ваются разные типы движения: локальные и сегментальные как в области стеклообразного, так и высокоэластического состояния полимера.

Связанность меток с матрицей полимера вносит существенное отличие в их поведение по сравнению с зондом. Как показано на рис. 1, в, температурная зависимость τ_c в аррениусовых координатах выражается прямой во всем исследованном температурном интервале. При этом величина энергии активации имеет сравнительно низкое значение. Следовательно, во всем температурном интервале как в стеклообразном, так и высокоэластическом состоянии полимера механизм движения зонда остается одним и тем же и определяется локальным мелкомасштабным движением. Это свидетельствует о принципиальном различии в поведении свободной парамагнитной частицы в линейном и сетчатом полимерах.

Слабую чувствительность зонда к сегментальному движению в густосетчатых полимерах можно объяснить тем, что зонд локализуется в «дырках», размер которых существенно превышает собственный объем радикала. Поэтому переход через область стеклования, приводящий к увеличению среднего размера «дырок», мало сказывается на «хвосте» распределения «дырок» по размеру и соответственно подвижности зонда. Возможно, что для радикалов, имеющих большой собственный объем, вращательная подвижность может в большей степени определяться размером «дырок», и поэтому существенный вклад в температурную зависимость τ_c может внести процесс термического расширения матрицы.

Следует отметить отчетливую связь τ_c зонда с густотой сетки полимера, которая растет с увеличением степени сшивания, причем энергия активации падает. Это обусловлено, по-видимому, увеличением структурной неродности полимера или в терминах концепции свободного объема

более широким распределением «дырок» по размеру в более густосшитых сетках. Поскольку коэффициент упаковки при этом также растет, увеличение неоднородности полимерной матрицы должно означать увеличение доли «дырок» большого размера при одновременном уменьшении суммарного свободного объема.

Рассмотренный экспериментальный материал показывает, что подвижность парамагнитных частиц в матрице сетчатого полимера, несомненно, отражает структуру последнего, причем низкотемпературная область связана с мелкомасштабным движением в матрице, высокотемпературная — с крупномасштабным, если речь идет о метках. Зонд благодаря своей способности локализоваться в менее плотных областях связан со структурой полимера более опосредованно. Тип метки также оказывается на результатах опыта, по-видимому, вследствие образования дефектной структуры в месте локализации метки.

Важнейшим выводом о характере структуры сетчатого полимера, полученным в результате исследования движения парамагнитных частиц в сетчатых полимерах, следует считать заключение об увеличении неоднородности распределения свободного объема по размерам «дырок» с ростом густоты сетки, хотя количественный аспект этого явления требует дополнительного экспериментального исследования.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Бучаченко, A. M. Вассерман, В кн. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. A. T. Bullock, T. H. Butterworth, G. G. Cameron, *Europ. Polymer J.*, **70**, 445, 1971.
3. P. Törmälä, M. Lattila, T. T. Liddberg, *Polymer*, **14**, 18, 1973.
4. P. Törmälä, *Europ. Polymer J.*, **10**, 519, 1974.
5. A. T. Bullock, G. G. Cameron, P. M. Smith, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **11**, 1263, 1973.
6. A. Savolainen, P. Törmälä, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **12**, 1251, 1974.
7. N. Kusumoto, *Polymer*, **17**, 448, 1976.
8. A. M. Вассерман, A. L. Бучаченко, A. Л. Коварский, M. B. Нейман, Высокомолек. соед., **A10**, 1930, 1968.
9. A. Л. Коварский, C. H. Аркина, A. M. Вассерман, Высокомолек. соед., **B12**, 38, 1970.
10. A. A. Дадали, B. П. Волков, Ю. К. Глотова, B. И. Иржак, B. И. Карцовник, Г. Ф. Рогинская, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., **A20**, 000, 1978.
11. Г. В. Королев, В кн. Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 144.
12. С. Н. Киреева, A. Л. Коварский, Ю. М. Сивергин, A. M. Вассерман, A. А. Берлин, Высокомолек. соед., **B14**, 740, 1972.
13. И. И. Перепечко, Ю. М. Сивергин, A. Д. Насонов, В кн. Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 421.
14. D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094, 1960.
15. I. H. Freed, G. K. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **39**, 326, 1963.
16. A. H. Кузнецов, A. M. Вассерман, A. И. Волков, H. H. Корст, *Chem. Phys. Letters*, **12**, 103, 1971.
17. S. A. Goldman, G. V. Bruno, I. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1858, 1972.
18. A. H. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», 1976.

THE STUDY OF MOLECULAR MOBILITY IN CROSSLINKED EPOXY POLYMERS USING PARAMAGNETIC PARTICLES

Dadali A. A., Ponomareva T. I., Smirnov Yu. N., Irzhak V. I.,

Rozenberg B. A.

Summary

Temperature dependence of the correlation time of the rotational diffusion of spin marks and probe in a polymer obtained by the copolycondensation of diaminopentane, diglycidyl ether of resorsinol and phenylglycidyl ether is studied. It is shown that the behavior of paramagnetic particles depend on both their type and network structure defined by the relationship between the bifunctional and monofunctional epoxy compounds. An attempt has been made to find a relation between the character of the dynamics of paramagnetic particles and the molecular motion of network fragments.