

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СПИВКИ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А.

Исследовано влияние плотности спивки на параметры β -перехода в эпоксидных полимерах. Наблюдаемые изменения связываются с изменением эффективного размера релаксирующей кинетической единицы и уровня межмолекулярного взаимодействия за счет увеличения концентрации гидроксильных групп.

Вопросы молекулярной подвижности в полимерах вызывают постоянный интерес, определяемый той важной ролью, которую играют релаксационные процессы в физикохимии и физикомеханике полимеров. Для понимания природы процессов, контролирующих подвижность различных кинетических единиц в сетчатых полимерах, весьма важно иметь информацию о соотношении параметров локальных и сегментальных движений и плотности химической спивки. В настоящее время влияние плотности пространственной сетки на релаксационные процессы изучено явно недостаточно. Некоторые особенности зависимости вязкоупругих свойств эпоксидных композиций от плотности спивки n_c исследовали Перепечко с сотр. [1, 2], а также Эридж и Спик [3], причем изменение n_c достигалось либо за счет использования смол с различным содержанием эпоксидных групп [1, 2], либо за счет изменения стехиометрии или степени отверждения [3, 4]. Однако при этом не учитывались возможные изменения самого химического строения релаксирующих единиц. Кроме того, плотность спивки в этих экспериментах менялась случайным и часто не контролируемым образом.

Нами были исследованы релаксационные свойства модельных систем на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГР), отверженного либо 2,6-диаминоциридином (ДАП), либо *m*-фенилендиамином (МФДА) в присутствии анилина. Плотность спивки меняли контролируемым образом за счет изменения соотношения вводимых в реакционную смесь монофункционального анилина и бифункциональных ДАП или МФДА при сохранении стехиометрического соотношения эпоксидных групп и аминного водорода. Такой способ, на наш взгляд, лишен указанных выше недостатков и позволил проследить изменение молекулярной подвижности при переходе от линейного полимера к частоспичитому. Выбор указанных систем определялся еще и тем обстоятельством, что если при отверждении МФДА изменение соотношения анилина и МФДА меняет только плотность спивки, то при отверждении ДАП варьирование концентраций ДАП и анилина может изменить не только n_c , но и химическую структуру цепей за счет протекания полимеризационных процессов на третичном атоме азота молекулы ДАП [5]. Представляло интерес проследить влияние отмеченных различий на релаксационные спектры.

ДГР перегоняли в вакууме $4 \cdot 10^{-2}$ тор при 149° , конечный продукт содержал 38% эпоксидных групп (титрование проводили диоксановым методом), ДАП растворяли в ацетоне и кипятили с активированным углем. Затем раствор пропускали через колонку с окисью алюминия. Конечный продукт, высаженный из гептана, имел т. пл. 121° . Анилин кипятили над KOH и дважды перегоняли, сначала в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ тор при 34° , затем над гидридом кальция до получения бесцветного продукта. МФДА использовали марки ч.д.а.

Отверждение композиций проводили по режимам, обеспечивающим степень превращения, близкую к предельной ($\sim 96\%$), что в каждом случае проверялось калориметрически. Отверженные образцы отжигали в масле ВМ-1 при температуре на $10-15^\circ$ выше температуры стеклования, определенной дилатометрическим методом, и медленно со скоростью 0,2 град/мин охлаждали.

Плотность спивки (моль/см³) рассчитывали по формуле

$$n_c = \frac{2[\text{ДАП}]}{m_{\text{АН}} + m_{\text{ДГР}} + m_{\text{ДАП}}} d$$

где [ДАП] – число молей диамина, $m_{\text{АН}}$, $m_{\text{ДГР}}$, $m_{\text{ДАП}}$ – навески анилина, ДГР и ДАП, d – плотность отверженной композиции, измеренная методом гидростатического взвешивания в воде. Для исследованных систем n_c менялось от 0 до $4,7 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. При отверждении ДГР анилином получали линейный полимер с $M_n = 3450$. (Измерения проводили методом прямой эзбуллиоскопии в растворе метилэтилкетона при 70° .)

Измерения динамического модуля сдвига G и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ проводили с помощью вакуумного обратного крутильного маятника на частотах $\sim 5 \text{ Гц}$ в интервале температур $100-500^\circ \text{К}$. Для измерений использовали образцы размером $50 \times 5 \times 1 \text{ мм}$. После монтажа образца в установке систему охлаждали до температуры жидкого азота. Измерения проводили в процессе отогрева через каждые $2-4^\circ$ с выдержкой при каждой температуре в течение ~ 10 мин. Величину G' рассчитывали по значениям периода крутильных колебаний, измеренным в режиме автоколебаний с постоянной амплитудой. Погрешность измерения периода составляла не более 0,2%, а определения модуля $\sim 2\%$. $\tan \delta$ рассчитывали по величине логарифмического декремента затухания, измеренного с точностью 3–10% в зависимости от величины затухания.

Для измерения ИК-спектров использовали суспензию тщательно измельченного отверженного полимера в вазелиновом масле. Спектры снимали на приборе UR-20. В качестве внутреннего стандарта использовали интенсивность поглощения бензольного кольца.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости $\tan \delta$ и динамического модуля сдвига G' композиций ДГР+ДАП+АН и ДГР+МФДА+АН при варьировании соотношения моно- и бифункциональных аминов. Видно, что как для линейного, так и для спицовых полимеров наблюдаются две области проявления релаксационных процессов, соответствующие характерным для эпоксидных полимеров α - и β -переходам [1, 4]. γ -Переход, наблюдавшийся при $\sim 150^\circ \text{К}$ и связанный с подвижностью свободных концов [4], выражен слабо, что свидетельствует о полноте реакции отверждения во всех исследованных системах. Тот факт, что γ -максимум в линейном полимере выше, чем в спицовых системах, указывает на более высокую концентрацию свободных концов, что естественно объясняется различиями структуры линейного и спицового полимера.

Температура α -перехода T_α , связанного с размораживанием сегментальной подвижности, как и следовало ожидать [6], с увеличением плотности спивки растет линейно (рис. 2).

Температура β -максимума потерь T_β , появление которого связано с размораживанием подвижности оксиэфирных звеньев, содержащих гидроксильную группу [1, 4], с увеличением n_c также растет. При этом наблюдается заметное уширение высокотемпературной части максимума без изменения положения низкотемпературной ветви. Наблюдаемые изменения свидетельствуют об уширении спектра времен релаксации за счет увеличения доли сильно заторможенных оксиэфирных звеньев. Действительно, эффективное значение энергии активации β -процесса ΔH растет

пропорционально n_c (рис. 3). Величину ΔH определяли, согласно [7], по температурным зависимостям модуля сдвига и модуля потерь $G''(T)$ по формуле

$$\Delta H = \frac{\pi k (G_u^{T_{\max}} - G_r^{T_{\max}})}{2 \int_0^{\infty} G'' d(1/T)},$$

где $G_u^{T_{\max}}$, $G_r^{T_{\max}}$ — значения нерелаксированного и релаксированного модулей сдвига при температуре максимума зависимости $G''(T)$, k — постоянная Больцмана. Корректность такого метода оценки ΔH была пока-

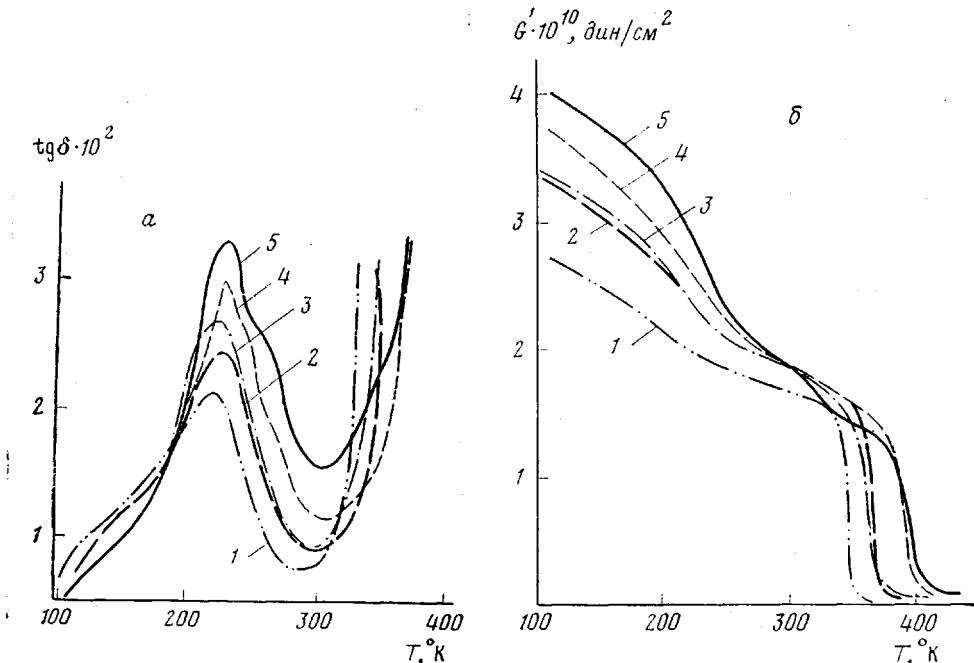


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (а) и динамического модуля сдвига G' (б) для систем: 1 — ДГР+АН (1:1); 2 — ДГР+ДАП+АН (2:0,5:1); 3 — ДГР+МФДА+АН (2:0,5:1); 4 — ДГР+ДАП (2:1); 5 — ДГР+МФДА (2:1). Соотношения компонентов даны в молях

зана в работе [3]. Одновременно с увеличением n_c предэкспоненциальный множитель τ_0 уменьшается, причем таким образом, что $\lg \tau_0 \sim \Delta H$ (рис. 3). Поскольку $\tau_0 = (h/kT) \exp(-\Delta S/k)$, где h — постоянная Планка, ΔS — энтропия активации. Это означает, что $T\Delta S \sim \Delta H$, т. е. имеет место явно выраженный компенсационный эффект, ранее наблюдавшийся при исследовании электропроводности [8], диффузии и диэлектрических потерь в полимерах [9]. Если учесть, что оксиэфирные звенья представляют собой кинетические единицы достаточно большого объема, то вероятность β -перехода должна определяться не только вероятностью «перескока», т. е. вероятностью преодоления барьеров, препятствующих вращению оксиэфирных звеньев, но и вероятностью образования «дырки», в которую этот перескок может произойти. Энергия активации перескока от плотности сшивки не зависит и, по-видимому, близка к энергии водородной связи, о чем свидетельствует значение ΔH для линейного полимера: при $n_c=0$ $\Delta H \approx 0,35 \text{ эВ}$ (8 ккал/моль). В то же время с ростом n_c удельный объем уменьшается, о чем свидетельствует рост плотности (рис. 2, кривая 2), а коэф-

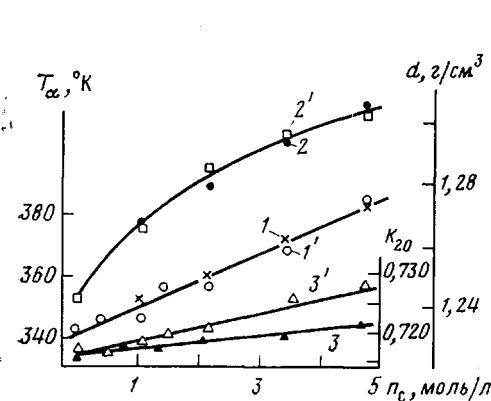


Рис. 2. Зависимость температуры α -перехода (1, 1'), плотности композиций (2, 2') и коэффициента молекулярной упаковки K_{20} (3, 3') от плотности сшивки; ДГР+ДАП (1-3), ДГР+МФДА (1'-3')

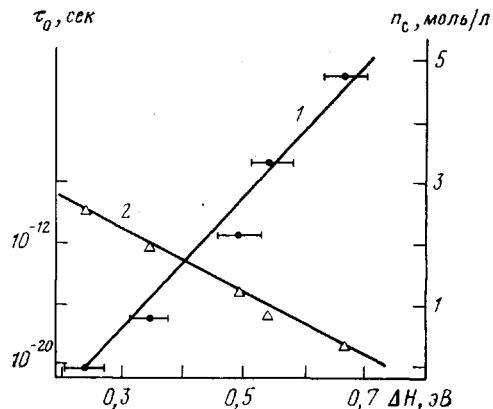


Рис. 3. Зависимость энергии активации β -перехода от плотности сшивки (1) и связь предэкспоненциального множителя τ_0 с энергией активации (2) для системы ДГР+ДАП

фициент молекулярной упаковки K_{20} , рассчитанный по формуле [10]

$$K_{20} = \frac{N_A \Sigma \Delta V_i}{M/d},$$

увеличивается (рис. 2, кривая 3) (N_A – число Авогадро,

ΔV_i – вандерваальсовый объем, M – молекулярная масса звена, d – плотность). Следовательно, энергия образования дырки, а значит и полная энергия активации перехода с ростом n_c должны возрастать, что и наблюдается. Кроме того, поскольку с увеличением K_{20} доля свободного объема уменьшается, движение оксиэфирных звеньев будет затрагивать все большее и большее число соседних сегментов и, следовательно, будет сопровождаться все большим разупорядочением системы (в переходном состоянии), энтропия активации β -перехода также должна возрастать с ростом n_c . Иными словами, наблюдаемый компенсационный эффект является отражением возрастающей с ростом плотности сшивок кооперативности локальных движений.

Увеличение интенсивности β -максимума потерь с ростом не противоречит увеличению эффективной энергии активации ΔH , если учесть, что при изменении состава композиций одновременно с ростом n_c растет и концентрация оксиэфирных звеньев – кинетических единиц, ответственных за появление β -максимума. Действительно, как видно из рис. 4, $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ растет пропорционально концентрации ОН-групп, рассчитанной в предположении полной конверсии эпоксидных групп ДГР. Водород гидроксильной группы оксиэфирного звена может образовать водородную связь различных типов: с кислородом другой гидроксильной группы, с простым эфирным кислородом как своей молекулы ДАП, так и соседней, с третичным атомом азота. Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ определяется концентрацией релаксаторов, наиболее эффективными из которых, по-видимому, являются оксиэфирные звенья с гидроксильными группами, связанными прочными водородными связями, например типа $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$, т. е. $\operatorname{tg} \delta_{\max} =$

$= k(n_{\text{ОН}} - n_{\text{ОН}}^0)$, где $n_{\text{ОН}}$ – общая концентрация ОН-групп, $n_{\text{ОН}}^0$ – концентрация ОН-групп, которые не вносят вклада в межмолекулярное взаимодействие. Экстраполяция зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max} - n_{\text{ОН}}$ (рис. 4) дает значение $n_{\text{ОН}}^0 \approx 5 \text{ моль/л}$.

Увеличение низкотемпературного модуля сдвига с ростом n_c также, по-видимому, связано с увеличением концентрации ОН-групп. Действительно, модуль упругости в стеклообразном состоянии в значительной степени определяется уровнем межмолекулярного взаимодействия, мерой

которого является, в частности, плотность энергии когезии [11]. Ясно, что увеличение концентрации сильнополярных OH-групп, способных образовывать прочные водородные связи, должно привести к существенному увеличению межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, к росту модуля упругости. Как видно из рис. 4, величина модуля сдвига G_{140} растет пропорционально $n_{\text{он}}$.

Существенный вклад гидроксильных групп в увеличение модуля сдвига подтверждается и наблюдаемым различием низкотемпературного модуля сдвига систем ДГР+МФДА и ДГР+ДАП: $G = 3,86 \cdot 10^{10}$ и $3,50 \cdot 10^{10}$ дин/см² соответственно. Такое различие становится понятным, если учесть, что в системе ДГР+ДАП возможно протекание полимеризации на третичном атоме азота молекулы ДАП. Поскольку раскрытие эпоксидного цикла в этом случае происходит без образования OH-группы, величина $n_{\text{он}}^0$ эффективно возрастает, что и проявляется в уменьшении низкотемпературного модуля сдвига. На протекание полимеризации указывает и тот факт, что концентрация простых эфирных связей (по ИК-спектрам поглощения) в системе ДГР+ДАП в ~1,3 раза больше, чем в ДГР+МФДА. Отметим, что уменьшение концентрации OH-групп, по данным измерения модулей, составляет ~10%. На такую же величину $\text{tg } \delta_{\max}$ в системе ДГР+ДАП меньше, чем в системе ДГР+МФДА.

Авторы признательны Т. И. Пономаревой и Е. Ильиной за измерения плотности и температуры стеклования полимеров и В. И. Иржаку за обсуждение результатов.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 V 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., A13, 124, 1971.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 224.
3. R. G. C. Arridge, J. H. Speake, Polymer, 13, 443, 1972.
4. T. Hirai, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3145, 1972.
5. К. С. Казанский, В сб. Итоги науки и техники, серия Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 9, ВИНИТИ, 1977, стр. 5.
6. S. Saito, Treat. Solid-State Chem., 5, 555, 1975.
7. B. E. Read, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 57, 1979, 1961.
8. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965, стр. 42.
9. M. Davies, A. Edwards, Trans. Faraday Soc., 63, 2163, 1967.
10. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
11. A. H. Willbourn, Polymer, 7, 965, 1976.

THE EFFECT OF CROSSLINKING DENSITY ON THE RELAXATION

PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS

Shteinberg V. G., Efremova A. I., Rozenberg B. A.

Summary

The effect of crosslinking density on the parameters of β -transition in epoxy polymers is investigated. The variations observed are related to the variation of the effective dimension of relaxation kinetic unit and the level of intermolecular interaction due to the increase in the concentration of hydroxyl groups.

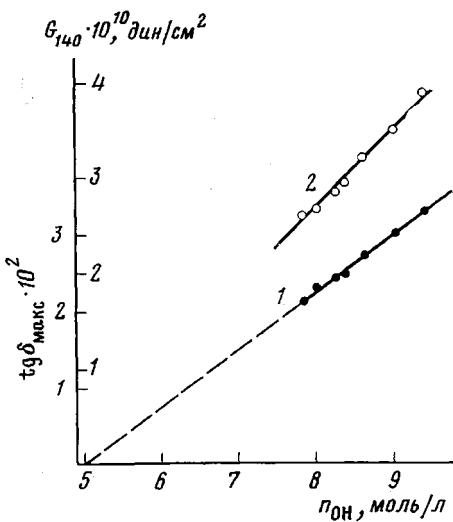


Рис. 4. Зависимость интенсивности β -максимума потерь $\text{tg } \delta_{\max}$ (1) и низкотемпературного модуля сдвига G_{140} (2) от концентрации гидроксильных групп $n_{\text{ОН}}$ для системы ДГР+МФДА