

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СПИВКИ СЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ
ПОЛИМЕРОВ НА ПАРАМЕТРЫ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА**

*Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н.,
Иржак В. И., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А.*

Исследовано влияние плотности спивки сетчатых эпоксидных полимеров на температуру стеклования и параметры свободного объема. Показано, что с увеличением плотности спивки полимеров растет T_c , коэффициент молекулярной упаковки и доля флюктуационного свободного объема, причем доля суммарного свободного объема уменьшается, т. е. происходит перераспределение свободного объема по размерам «дырок».

Ранее [1] было показано, что коэффициент молекулярной упаковки эпоксидных полимеров имеет существенно более высокие значения (~0,72) по сравнению с линейными и редкосшитыми полимерами (~0,68). Эти полимеры характеризуются высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия (в частности, за счет повышенной концентрации гидроксильных групп) и высокой плотностью спивки (~ 10^{21} см⁻³). Представляло интерес более детально выяснить характер изменения упаковки этих полимеров с изменением плотности спивки.

Для решения этой задачи целесообразно найти такие системы, в которых бы изменения химического строения полимера при варьировании густоты спивки по возможности были бы минимальными. В наибольшей мере этим требованиям для эпоксидных полимеров отвечают системы, в которых плотности спивки варьируются либо за счет добавкиmonoамина, либо monoэпоксида при сохранении эквифункционального соотношения реагирующих групп, либо за счет варьирования соотношения диэпоксид : диамин.

Исследовали следующие эпоксидные композиции (табл. 1): диглицидиловый эфир реазорцина (ДГР)+2,6 диаминопиридин (ДАП)+Анилин (Ан) (I); ДГР+*m*-фенилендиамин (МФДА)+Ан (II); ДГР+ДАП+фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) (III) и ДГР+МФДА в нестехиометрическом соотношении (IV).

Таблица 1

Состав эпоксидных композиций I-III

[ДАП]	[Ан]	$n^* \cdot 10^3$, мол/см ³	[МФДА]	[Ан]	$n^* \cdot 10^3$, мол/см ³	[ДГР]	[ФГЭ]	$n^* \cdot 10^3$, мол/см ³
моли			моли			моли		
1,0	0	4,7	1,0	0	4,6	2,0	0	4,7
0,75	0,5	3,4	0,75	0,5	3,5	1,98	0,04	4,6
0,50	1,0	2,2	0,50	1,0	2,1	1,95	0,1	4,4
0,33	1,3	1,4	0,33	1,3	1,4	1,90	0,2	4,2
0,25	1,5	0,8	0,25	1,5	1,0	1,8	0,4	3,5
0,10	1,8	0,4	0,10	1,8	0,4	1,6	0,8	2,4
0	2,0	0	0	2,0	0	1,2	1,6	0,4

* Расчетные данные.

В композициях I и II концентрации аминов приведены в расчете на 2 моль ДГР, в композиции III – на 1 моль ДАП.

Исходные реагенты были специально очищены по методикам, опубликованным нами ранее [2]. Физические константы использованных соединений приведены в работе [3]. Режим отверждения (ступенчатый) был выбран на основании предварительно проведенных кинетических исследований и предусматривал максимально возможную конверсию (табл. 2), которая составляла 94±2% (калориметрия, химический анализ).

Таблица 2
Режим отверждения исследованных композиций

Композиция, №	Режим отверждения		Композиция, №	Режим отверждения	
	T°	время, час		T°	время, час
I	80	22	III	70	19
	100	2,5		70–140	3
	120	3		140	6
	140	2			
II	60	23	IV	95	23
	100	3		130	4
	120	3			

Отжиг образцов проводили в диффузионном масле ВМ-1 со скоростью охлаждения 0,2 град/мин, что обеспечивало достижение максимально возможных значений плотности.

Температуру стеклования определяли дилатометрическим методом по зависимости удельного объема полимера от температуры. Измерения проводили в стеклянных ампулах с градуированными капиллярами, заполненными вазелиновым маслом. В ампулы помещали образцы в виде цилиндров размером ~4,5×50 мм. Скорость подъема температуры 1 град/мин; точность измерения удельного объема 0,1%, T_c – 1–5°.

Теоретические значения плотности спшивок n_c рассчитывали по формуле, исходя из соотношения компонентов, взятых для синтеза

$$n_c = \frac{2 [\text{ДАП}]}{m_{\text{АН}} + m_{\text{ДГР}} + m_{\text{ДАП}}} \cdot d \quad \text{для композиций I и II}$$

$$n_c = \frac{2 [\text{ДАП}] - [\text{ФГЭ}]}{m_{\text{ДАП}} + m_{\text{ДГР}} + m_{\text{ФГЭ}}} \cdot d \quad \text{для композиции III},$$

где [ДАП], [ФГЭ] – число моделей диамина и моноэпоксида; $m_{\text{АН}}$, $m_{\text{ДГР}}$, $m_{\text{ДАП}}$ – навески [АН], [ДГР], [ДАП]; d – плотность отверженной композиции, измеренная методом гидростатического взвешивания в воде. Исходные концентрации реагентов и расчетные значения степени спшивки приведены в табл. 1.

Коэффициент молекулярной упаковки K рассчитывали по формуле [4]

$$K = \frac{V_{\text{собств}}}{V_{\text{ист}}} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/d},$$

где ΔV_i – инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; M – молекулярная масса повторяющегося звена; d – плотность полимера; N_A – число Авогадро.

Инкременты ΔV_i рассчитаны, исходя из значений молекулярных радиусов атомов и длин связей [4].

Коэффициент упаковки при температуре стеклования K_c рассчитывали по формуле [5]

$$K_c = \frac{K_{20}}{1 + \alpha_c (T_c - 20)}$$

Долю флюктуационного свободного объема от общего объема при температуре стеклования рассчитывали по формуле [6]

$$(\alpha_2 - \alpha_1) T_c = K_1$$

Долю флюктуационного свободного объема от суммарного свободного объема при T_c определяли как отношение

$$\Delta \alpha T_c / (1 - K_c),$$

где $(1 - K_c)$ – доля суммарного свободного объема от общего объема при T_c .

Результаты экспериментов приведены на рисунке и в табл. 3. Как видно из рисунка, во всех исследованных системах коэффициент молекулярной упаковки с увеличением плотности спшивки монотонно возрастает. Кроме того, как уже отмечалось в работе [1], этот коэффициент для линейных и слабосшитых полимеров имеет достаточно высокие значения, что связано, по-видимому, с повышенной концентрацией гидроксильных групп. Поэтому в рассматриваемом случае наблюдаемый эффект роста коэффициента молекулярной упаковки с увеличением плотности спшивки мог быть

Таблица 3
Свойства композиций на основе ДГР – МФДА в зависимости от соотношения функциональных групп

ДГР	МФДА *	Количество аминогрупп, % **			Свойства			
		первичных	вторичных	третичных	α_{20}	$T^{\circ}\text{C}$	$\Delta\alpha T^{\circ}\text{C}$	K_{20}
2,0	1,0 *	—	—	100,0	1,3032	133	0,110	0,723
2,0	1,2	0,4	7,5	92,1	1,3043	125	0,113	0,725
2,0	1,4	1,1	12,5	86,4	1,2985	110	0,040	0,722

* Стехиометрическое соотношение.

** Рассчитано из предположения одинаковой реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп.

объясняет также и ростом концентрации гидроксильных групп, величина которой изменяется с 6,7 до 8,3 моль/л в расчете на полную конверсию эпоксидных групп ДГР.

Коэффициент молекулярной упаковки по существу отражает полный свободный объем системы, который является суммой геометрического и флуктуационного свободных объемов и свободного объема, обусловленного ангармоничностью колебаний атомов. Наибольший интерес для характеристики релаксационных и механических свойств полимера представляет именно флуктуационный объем, который представляет собой часть свободного объема, распределенного в «дырах» с размерами, превышающими объем кинетической единицы (для рассматриваемого случая объемной релаксации в качестве таковой выступает сегмент). Доля флуктуационного свободного объема от общего объема, характеризуемая константой Симха – Бойера K_1 *, как видно из рисунка, растет с увеличением плотности спшивки. Поскольку суммарный свободный объем при этом падает, увеличение плотности спшивки приводит к существенному росту доли флуктуационного свободного объема от суммарного f , т. е. с ростом плотности спшивки неоднородность системы (по плотности) возрастает.

Это может быть связано с увеличением молекулярной жесткости и ограничением подвижности полимерной системы в результате возрастания плотности спшивки в ней.

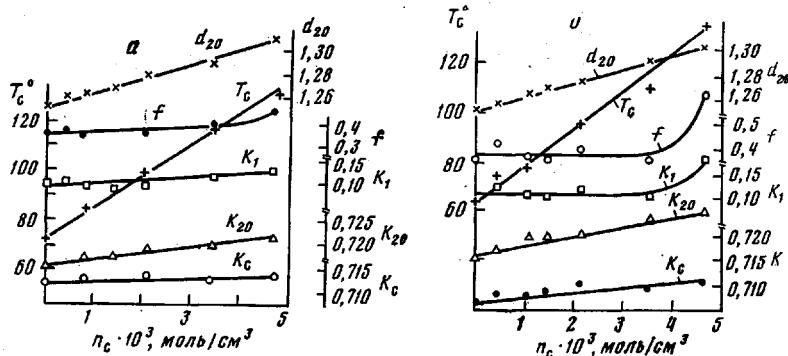
Для упаковки жестких макромолекул требуются большие энтропийные затраты, которые обычно преодолеваются высокой энергией когезии.

Таким образом, наблюдаемый рост коэффициента молекулярной упаковки с увеличением плотности спшивки в рассматриваемых системах связан именно с симбатным ростом концентрации гидроксильных групп.

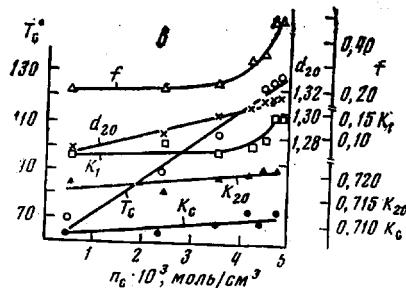
* Это, конечно, приближение, тем более точное, чем в более широком интервале температур сохраняется постоянство α_1 , коэффициента термического расширения в стекле. То обстоятельство, что с понижением температуры α_1 может уменьшаться, приведет к слабому отклонению величины доли флуктуационного свободного объема от значения K_1 , причем в сторону повышения. Таким образом, полученные закономерности сохраняют свое значение в полной мере.

Сделанный выше вывод о влиянии сегментальной подвижности цепи на величину флуктуационного объема позволяет понять сделанные ранее многочисленные наблюдения о корреляционной зависимости K_1 и температуры стеклования T_c [7].

Если учесть, что наиболее существенным фактором, определяющим T_c полимера, является жесткость цепи [8, 9], а кроме того, коэффициент молекулярной упаковки линейных стеклообразных полимеров практически одинаков ($\sim 0,68$), то легко понять, почему K_1 растет с повышением T_c .



Зависимость физико-химических свойств от плотности спивки для композиции I (a), II (b) и III (c)



Следует заметить, что в линейных полимерах молекулярную жесткость определяет химическая структура повторяющегося звена цепи. В сетчатых же полимерах изменение молекулярной жесткости может быть достигнуто не только за счет изменения химического строения, но и за счет изменения такого топологического параметра, как плотность спивки. Об этом свидетельствует показанная нами ранее [3] линейная зависимость между T_c и плотностью спивки для эпоксидных полимеров.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Олейник, Е. Маршаль, С. Н. Руднев, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 233, 626, 1977.
2. В. Г. Штейнберг, А. И. Ефремова, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., А20, 2298, 1978.
3. Т. И. Пономарева, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., А20, 597, 1978.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
5. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 224, 612, 1975.
6. R. Simha, R. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
7. С. В. Петряев, Е. М. Бляхман, Д. А. Пилипенок, Э. М. Гевирц, П. Е. Гофман, Высокомолек. соед., А14, 1624, 1972.
8. В. Г. Ростиашвили, В. И. Иржак, Высокомолек. соед., Б20, 837, 1978.
9. В. П. Привалко, Докторская диссертация, Киев, ИХВС АН УССР, 1978.

THE INFLUENCE OF CROSS-LINKS DENSITY
OF EPOXIDES NETWORK ON THE FREE VOLUME PARAMETERS

*Ponomareva T. I., Yefremova A. I., Smirnov Yu. N.,
Irzhak V. I., Oleinik E. F., Rozenberg B. A.*

S u m m a r y

The influence of cross-links density of epoxides network on glass transition temperature and on the free volume parameters has been studied. It was shown that T_g , a coefficient of molecular packing and fluctuation free volume are increased with the increase of cross-links density of the polymers, while the total free volume is decreased, that is the redistribution of free volume according to dimensions of «holes» takes place.