

УДК 541.64 : 539.2

**СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ — СТЕКЛО В ПРОЦЕССАХ
ОБРАЗОВАНИЯ ГУСТОСШИХ ЭПОКСИАМИННЫХ СЕТОК.
ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

*Саламатина О. Б., Винник Р. М., Артеменко С. А.,
Руднев С. Н., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С.*

При изотермическом отверждении жидкой смеси диглицидиловый эфир реозрцина — *m*-фенилендиамина образуется твердый стеклообразный полимер сетчатого строения, т. е. по ходу отверждения происходит структурный переход жидкость — стекло. Высказана гипотеза, что структура стеклообразного состояния образующегося полимера, т. е. количество «замороженного» объема и характер распределения его в образце, зависит от скорости этого перехода. Показано, что механические характеристики полимера и T_c зависят от характера перехода жидкость — стекло в процессе отверждения.

В процессах получения аморфных полимеров часто реализуется ситуация, при которой исходные вещества (мономеры или олигомеры) при температуре реакции находятся в жидком состоянии со сравнительно малой вязкостью, в то время как конечный высокомолекулярный продукт оказывается стеклообразным со временами структурной релаксации, существенно превышающими характеристическое время химической реакции его образования. Это значит, что по ходу процесса реагирующая система претерпевает структурный переход жидкость — стекло, причем в этом переходе «замораживаются» такие экспенсивные термодинамические параметры полимера, как объем, энталпия, энтропия и, как следствие, многие его физические и механические характеристики. Поскольку скорость химической реакции образования полимера зависит от условий эксперимента (температуры, давления, активности катализатора), то и скорость перехода жидкость — стекло также должна меняться в зависимости от этих условий, что в свою очередь не может не влиять на свойства конечного продукта. Если реакция образования линейного полимера протекает при постоянных давлении и температуре, то жесткость реагирующей системы, характеризуемая, например, динамической вязкостью или динамическим модулем сдвига, является лишь функцией молекулярной массы, причем при достижении некоторой критической молекулярной массы система из жидкого (высокоэластического) состояния переходит в стеклообразное, что и проявляется в виде резкого увеличения ее жесткости.

В случае образования сетчатых полимеров ситуация несколько усложняется физическим процессом образования пространственной сетки. В этом случае по ходу реакции происходит изменение структуры образующегося продукта, поскольку в некоторый момент времени τ_g (или конверсии α_g) в текучей и растворимой системе, содержащей разветвленные макромолекулы, начинает образовываться нерастворимая сетка (гель-фракция), не способная к истинному течению, и с этого момента жесткость системы растет быстрее, чем это происходило до конверсии α_g . Конверсию α_g принято называть критической конверсией гелеобразования

или гель-точкой. После конверсии α_g , но еще до перехода всей системы в стеклообразное состояние, жесткость системы становится функцией количества золь- и гель-фракции (т. е. состава), поскольку эти фракции в общем случае могут иметь различные зависимости жесткости от их молекулярной массы (или конверсии). Характерные изменения такого типа экспериментально наблюдали Гиллам и Бабаевский [1–3] в реакциях образования эпоксиаминных сеток.

Особенно ярко структурный переход жидкость – стекло должен проявляться в реакциях, в которых формируются жесткие сетчатые полимеры с высокими T_c , такие, например, как полученные из диглицидиловых эфиров резорцина (ДГЭР) и ароматических диаминов [2, 4]. Для исследуемой в настоящей работе стехиометрической системы ДГЭР и метафенилендиамина (МФДА) исходная реакционная смесь при температурах отверждения 50–100° представляет собой маловязкую жидкость ($\eta = -100\text{--}200 \text{ cP}$), в то время как конечный продукт при вышеуказанных температурах оказывается твердым полимерным стеклом с модулем Юнга $E_{100} \approx 3,0\text{--}4,0 \text{ ГН/м}^2$. Температура размягчения T_{∞} таких полимеров при максимальных конверсиях и после высокотемпературной термообработки [5] достигает значений 135–145° [4, 5]. Эти свойства сеток обусловлены высокой концентрацией химических спивок (10^{21} см^{-3}) и водородных связей (10^{21} см^{-3}) в единице объема [6].

Процесс образования сетчатого полимера удобно разбить на три стадии: первая – до α_g , т. е. до гель-точки; вторая – от α_g до α_s^* , т. е. от гель-точки до начала перехода реагирующей системы в стеклообразное состояние; и третья – от α_s^* до α_s , т. е. до полного затвердевания полимера и завершения химической реакции отверждения в полимерном стекле. В каждой из этих стадий для реагирующей системы характерны различные проявления вязкоупругости. До α_g для всей системы (при приближительно постоянной частоте измерения и малых амплитудах деформирования) характерно наличие лишь вязкой компоненты динамического модуля: от α_g до α_s система проявляет ярко выраженную вязкоупругость, а после α_s практически остается лишь упругая составляющая модуля (вязкоупругость полимерного стекла проявляется лишь при достаточно больших деформациях).

Рассмотрим эти три стадии раздельно.

1. $\alpha \leq \alpha_g$ – стадия, когда текущая конверсия α_t еще не достигает критической конверсии гелеобразования α_g , равной для системы ДГЭР–МФДА $\alpha_g \approx 0,6$. На этой стадии процесса образуются лишь растворимые, сильно разветвленные макромолекулы, т. е. растет вязкость системы, обусловленная ростом среднего молекулярного веса \bar{M} , и разветвленности макромолекул. Учитывая, что \bar{M}_n реагирующей системы растет пропорционально $1/(1-\alpha)$ [7], запишем

$$\eta^*(\alpha)_{\alpha \leq \alpha_g} = \eta_0^* \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{\beta},$$

где $\eta^*(\alpha)$ – динамическая вязкость реагирующей системы при конверсии α , η_0^* – динамическая вязкость исходной смеси олигомера и отвердителя при конверсии $\alpha=0$ и температуре реакции T_p °. Для высокомолекулярных систем, длина молекул которых позволяет образоваться флюктуационной сетке зацеплений, $\beta=3,5$ [7]. Однако для рассматриваемой системы $\bar{M}(\alpha_g) \ll \bar{M}_{kp}$, поэтому $\beta \leq 1$. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что для исследуемой химической системы $\beta \approx 0,5$, что совпадает с известной зависимостью вязкости от молекулярной массы [8] и,

¹ Индекс s обусловлен термином «solidification», т. е. α_s – это конверсия, после достижения которой жесткость (твёрдость) полимера остается практически постоянной.

таким образом, следует записать

$$\eta^*(\alpha)_{\alpha < \alpha_g} = \eta_0^* \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{0,5}$$

2. $\alpha > \alpha_g$. При α_g в системе начинает появляться гель-фракция, которая имеет повышенную по сравнению с линейным полимером жесткость. Однако при $\alpha \approx \alpha_g$ количество геля в реагирующей системе еще незначительно, и экспериментально наблюдаемое изменение жесткости практически начнется при конверсиях $\alpha > \alpha_g$, когда в системе накопится значительное количество гель-фракции. Реальные значения конверсии, при которых жесткость системы начинает чувствовать присутствие в ней сетки, зависит от T_p и природы реагентов. Поскольку на этой стадии реакции система теряет истинную текучесть из-за образования пространственной химической сетки, жесткость системы удобнее характеризовать динамическим модулем сдвига $G^*(\alpha)$. Запишем изменение динамического модуля гель-фракции в функции конверсии как

$$G_2^*(\alpha)_{\alpha > \alpha_g} = G_2^*(\alpha_g) \alpha^m. \quad (1)$$

где $G_2^*(\alpha_g)$ — значение динамического модуля сдвига реагирующей системы в гель-точке. Экспериментальные измерения показали [9], что для эпоксидных систем в широком интервале конверсий $m \sim 1$, т. е. изменение жесткости сетки в высокоэластическом состоянии пропорционально увеличению концентрации химических спивок в единице объема.

Строго говоря при $\alpha > \alpha_g$ жесткость реагирующей системы определяется относительным содержанием в ней золь- и гель-фракции, т. е. $G^*(\alpha)_{\alpha > \alpha_g} = G_1^*(\alpha) + G_2^*(\alpha)$, где $G_1^*(\alpha)$ — динамический модуль реагирующей системы при конверсиях $\alpha < \alpha_g$. Однако поскольку изменения $G_1^*(\alpha)$ во всем начальном интервале $0 < \alpha < \alpha_g$ весьма незначительны (для исследуемой системы не более чем в 2 раза), вкладом жесткости $G_1^*(\alpha)_{\alpha > \alpha_g}$ в общую жесткость системы при $\alpha < \alpha_g$, практически можно пренебречь, и при конверсиях, превышающих α_g , общая жесткость системы, находящейся в высокоэластическом состоянии, приблизительно равна жесткости гель-фракции, определяемой уравнением (1).

3. $\alpha \leq \alpha_s$. Если реакцию проводить при температурах T_p , превышающих температуру стеклования T_{co} полностью отверженной и отожженной сетки, то образующийся при отверждении полимер никогда не перейдет в стеклообразное состояние и реакция отверждения будет продолжаться до своего топологического предела α_{max} [10]. Жесткость образовавшегося сетчатого полимера $G_3^*(\alpha \rightarrow 1)$, находящегося при этих температурах в высокоэластическом состоянии, будет определяться его равновесным модулем высокой эластичности.

Однако если $T_p < T_{co}$, при некоторой конверсии $\alpha_s < \alpha_{max}$ реагирующая система полностью перейдет в стеклообразное состояние и реакция, если она может продолжаться, будет идти в твердом полимере. После α_s при малых амплитудах деформирования система способна проявить лишь упругое поведение и вкладом вязкой компоненты в $G_3^*(\alpha)$ можно пренебречь.

Естественно, что затвердевание (застекловывание) реагирующей системы вызовет существенное повышение ее жесткости по сравнению с ранними стадиями реакции, и это повышение $G_3^*(\alpha)$ при α , близких к α_s , оказывается на несколько порядков выше изменений жесткости $G_1^*(\alpha)$ и $G_2^*(\alpha)$. До момента окончательного застекловывания система проходит через некоторую переходную область конверсий $\Delta\alpha_{затв} = \alpha_s - \alpha'$, в которой изменение ее жесткости можно представить в виде

$$G_3^*(\alpha)_{\alpha > \alpha'} = G_3^*(\alpha') \exp(\alpha^p), \quad (2)$$

где $G_3^*(\alpha')$ — динамический модуль реагирующей системы при конверсии, с которой начинается переходная область от жидкого (или каучукоподобного) состояния образовавшегося к этому моменту полимера к стеклооб-

разному. Экспериментально конверсия α' проявляется на зависимости G^* — время реакции (при условии $T_p = \text{const}$) в виде резкого увеличения G^* . Наши измерения показали, что изменения $G_3^*(\alpha)$ в переходной области $\alpha' \leq \alpha \leq \alpha_s$ с конверсией подчиняются закону

$$G_3^*(\alpha) = G_3^*(\alpha') \exp(\alpha^{2.0-2.5}), \quad (3)$$

где $G_3^*(\alpha') = G_1^*(\alpha') + G_2^*(\alpha')$

Причины, приводящие к такой сильной зависимости $G_3^*(\alpha)$ реагирующей системы по ходу процесса от конверсии, представляют самостоятельный интерес, однако рассмотрение этого явления выходит за рамки настоящей статьи.

При выборе температурных условий изотермического отверждения таким образом, что $T_p \leq T_{c0}$ (T_{c0} — температура стеклования исходной смеси олигомера и отвердителя в начале процесса (при $t=0$)), система с момента начала реакции будет находиться в твердом состоянии, и тогда $\alpha' = \alpha_s = 0$. В этом случае реакция все время должна протекать в твердой фазе. Однако реакция в твердой стеклообразной системе практически не идет из-за ограниченной подвижности реакционноспособных групп, и таким образом условие $T_c \approx T_{c0}$ является нижним температурным пределом реакции отверждения в блоке.

В настоящей работе нас будет интересовать главным образом переход реагирующей системы из жидкого (каучукоподобного) состояния в стеклообразное, т. е. такой момент реакции, когда выполняются уравнения (2) и (3). Поскольку в этом периоде реакции довольно резко вымораживается сегментальная подвижность образовавшихся к этому времени молекулярных цепей и, значит, фиксируется имеющийся в системе свободный объем и тип его распределения в образце (другими словами, фиксируется структура полимерного стекла), переход, характер перехода, условно называемого здесь переходом «жидкость — стекло», должен существенно влиять на свойства образовавшегося полимера при температурах отверждения ниже $T_{c\infty}$ (т. е. в стеклообразном состоянии).

Настоящая работа посвящена проверке этой гипотезы.

Очищенные (вакуумная перегонка и перекристаллизация) непосредственно перед опытом ДГЭР и МФДА смешивали при 50°.

При этих условиях реакция идет еще очень медленно, а система устойчива по отношению к разделению фаз. Отверждение проводили в изотермических условиях в интервале температур 20—100°, причем при каждой температуре T_p реакцию доводили до конца. Конец реакции определяли по прекращению тепловыделения в системе (калориметр ДАК-4-1). Глубину отверждения в любой момент времени определяли калориметрически и спектрально [11]. Относительную жесткость реагирующей системы по ходу отверждения измеряли методом крутильного маятника в режиме свободнозатухающих колебаний [1—3, 9]. Торсион представлял собой пучок стеклянных волокон марки ВМ с диаметром моноволокна ~30 мкм и длиной $l=2500$ мм. Специальными опытами было установлено, что стеклянные волокна не влияют на кинетику реакции отверждения. Пучок пропитывали жидкой смесью исходных компонентов при 50° и избыток смеси удаляли. Теплоемкость C , образовавшихся в результате реакции полимеров измеряли на сканирующем калориметре ДСМ-2 при скорости изменения температуры 25 град/мин. Механические свойства отверженных полимеров измеряли на лабораторной испытательной машине «Инстрон-1122» на образцах в виде лопаток, толщиной $\delta=50-100$ мкм и размерами рабочей части $h=200$ мм и $b=3$ мм.

На рис. 1 приведены кинетические кривые (калориметрия) процессов изотермического отверждения системы ДГЭР — МФДА (1 : 1) при различных температурах (рис. 1, а), а также кривые изменения относительной жесткости $1/\tau^2$ (τ — период колебаний маятника) реагирующей системы по ходу процесса, измеренные методом крутильного маятника (рис. 1, б).

На рис. 2 приведено изменение эффективных констант скоростей реакции отверждения k_{III} для различных температур T_p , а также изменение относительной жесткости $1/\tau^2$ с конверсией α . Значения k_{III} вычислены из

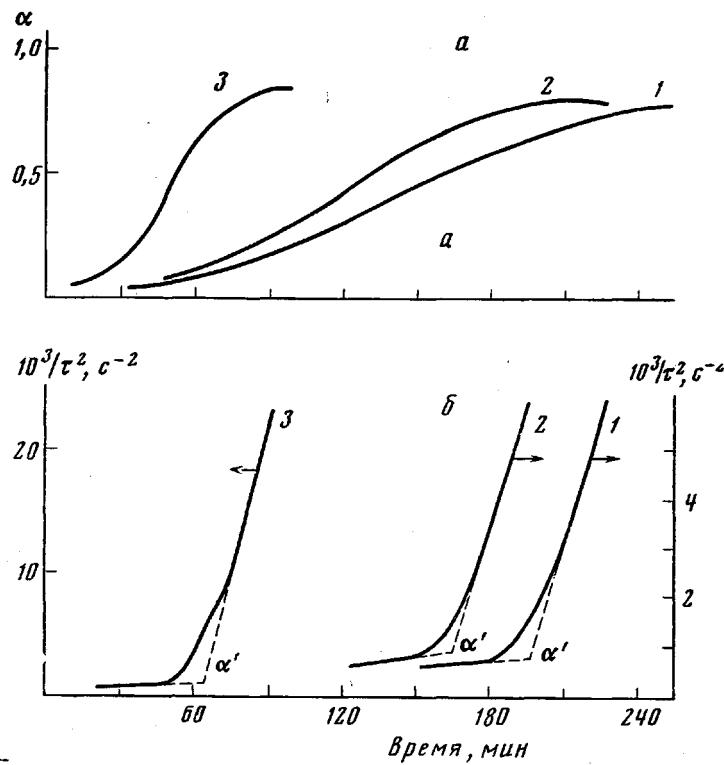


Рис. 1. Кинетические кривые реакции изотермического отверждения системы ДГЭР — МФДА (стехиометрия) (а) и изменение относительной жесткости системы $1/\tau^2$ (б) по ходу реакции при температурах 50 (1), 55 (2) и 70° (3)

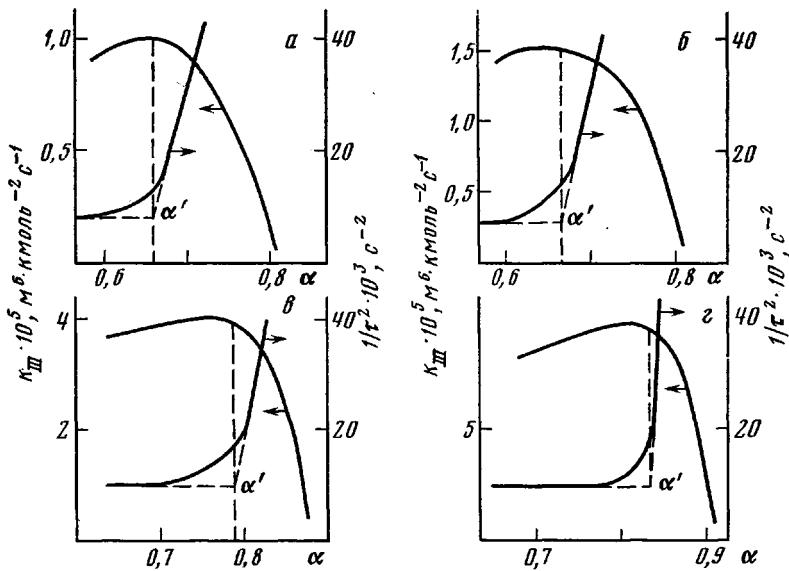


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости реакции изотермического отверждения и относительной жесткости системы $1/\tau^2$ от глубины протекания реакции образования сетки при температурах 50 (а), 55 (б), 70 (в) и 80° (г)

кинетических кривых рис. 1, а в предположении, что реакция между эпоксидной (\varnothing) и аминогруппами описывается уравнением третьего порядка [12]

$$-\frac{d[\varnothing]}{dt} = k_{III}[\varnothing][\text{NH}][\text{OH}]$$

Из рис. 2 отчетливо видно, что при некоторой конверсии α' константа k_{III} начинает резко уменьшаться и в дальнейшем, по мере протекания процесса, стремится к нулю. Значения конверсии α' определяют как точку на зависимости жесткость — конверсия, при которой наблюдается рез-

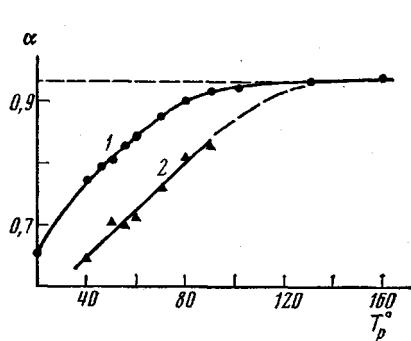


Рис. 3

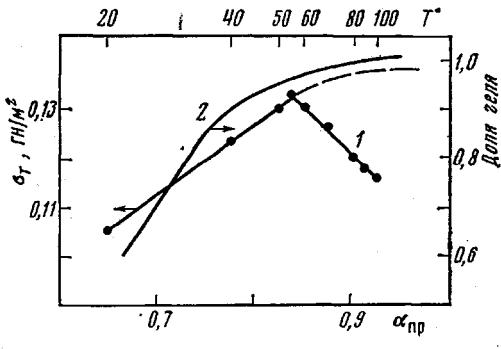


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предельной глубины превращения $\alpha_{пп}$ (1) и глубины начала затвердевания системы α' (2) от температуры изотермического отверждения (шаговая линия — α_{\max})

Рис. 4. Зависимость σ_T (1) и доли гель-фракции (2) от предельных конверсий $\alpha_{пп}$

кий излом (повышение) жесткости реагирующей системы (рис. 2). Существенно, что спад константы k_{III} начинается приблизительно при конверсиях α' начала затвердевания системы.

Из рис. 2 видно, что при различных температурах реакции спад константы k_{III} после достижения конверсии α' происходит с различной скоростью, причем всегда быстрее при повышении температуры реакции T_p . Относительная жесткость $1/\tau^2$ после α' также возрастает быстрее при повышении T_p (рис. 1, кривая 2).

При каждой T_p изотермического отверждения реакция протекает лишь до определенного предела $\alpha_{пп}$ (рис. 1), который уменьшается при понижении T_p . На рис. 3 приведены зависимости $\alpha_{пп}=f(T_p)$ (кривая 1) и $\alpha'=f(T_p)$ (кривая 2). Из рис. 3 видно наличие диффузионного $\alpha_{пп}$ и топологического α_{\max} [10] пределов реакции. При $T_p \geq 100-105^\circ$ предельная конверсия $\alpha_{пп}$ практически не возрастает даже при достаточно высоких температурах реакции ($T_p=130-160^\circ$) и поэтому $\alpha_{пп} \approx 0.92-0.93$ можно считать экспериментальным значением топологического предела реакции α_{\max} . Это значит, что оставшиеся 7-8% непрореагировавших эпоксидных и аминных групп не могут вступить в реакцию из-за того, что при статистическом характере взаимодействия реагирующих групп они оказываются пространственно разделенными и, будучи прикрепленными одним концом к уже сформированному сетчатому полимеру, не могут приблизиться друг к другу без разрыва химических связей каркаса сетки.

При $T_p < 100^\circ$ реакция останавливается при конверсиях, меньших α_{\max} , что, вероятно, обусловлено диффузионными причинами. Естественно, что диффузионные затруднения реакции возрастают с повышением жесткости реагирующей системы, и в какой-то момент энергии kT_p оказывается недостаточно для реализации подвижности частиц, несущих реакционноспособные группы. В этот момент молекулярные движения реак-

ционноспособных фрагментов как бы «вымораживаются»², и реакция останавливается при $\alpha < \alpha_{\text{пп}}$. Из рис. 3 видно, что по ходу процесса ($T_p^\circ = \text{const}$) реагирующая система начинает затвердевать в точке α' и затвердевание оканчивается (с точки зрения протекания химической реакции) в момент $\alpha_s = \alpha_{\text{пп}}$. Это значит, что в интервале конверсий $\Delta\alpha_s = \alpha_s - \alpha'$ происходит переход жидкость (каучукоподобное состояние) — стекло, что и определяет спад $k_{\text{пп}}$ на рис. 2.

Во всех рассуждениях, приведенных выше, принимали, что при α' начинается затвердевание реагирующей системы. Однако это требует доказательства, поскольку излом на зависимости $1/\tau^2 = f(\alpha)$ может наступить также в момент появления в системе достаточного количества гель-фракции [2, 3].

Однако расчет доли гель-фракции в системе при данной T_p° и различных временах протекания реакции отверждения, который был проведен в рамках теории ветвящихся процессов [13], показал, что при температурах реакции $T_p^\circ = 50\text{--}100^\circ$ значения α' всегда превышают конверсию начала гелеобразования $\alpha_g = 0,6$, а при $T_p^\circ \geq 70^\circ$ реагирующая система начинает застекловываться при конверсиях $\alpha > 0,75$. Расчетная доля геля (рис. 4, кривая 2) при этой конверсии составляет 80—85%, т. е. достаточно велика, чтобы гель-фракция могла быть экспериментально обнаружена при измерениях жесткости методом крутильного маятника. Из этих результатов, а также из того факта, что α' существенно зависит от температуры реакции T_p° (рис. 3) ясно, что α' — это конверсия, при которой начинается резкое вымораживание сегментальной подвижности в системе, т. е. затвердевание. Анализ зависимости доли геля при конверсиях и разных T_p° показал, что лишь при достаточно высоких температурах реакции $T_p^\circ \geq 70\text{--}80^\circ$ можно разделить изменения жесткости реагирующей системы из-за появления в ней гель-фракции и процесса затвердевания, как это и наблюдали ранее авторы работ [1—3]. При более низких T_p° процессы застекловования и гелеобразования должны практически совпадать по времени и α , что и наблюдали экспериментально на зависимостях $1/\tau^2 = f(\tau_{\text{реакции}})$, приведенных на рис. 1. Лишь при $T_p^\circ \approx 70\text{--}80^\circ$ измеряемая жесткость системы по ходу процесса имеет два перегиба, первый из которых обусловлен вкладом гель-фракции, а второй — процессом застекловования.

С момента α' затвердевание системы идет быстрее, чем экспоненциально по α , и в этот момент происходит замораживание ряда макроскопических свойств полимера. Однако переход жидкость — стекло происходит в существенно различные временные интервалы затвердевания $\Delta\tau = \tau_s - \tau'$ в зависимости от температуры реакции T_p° . Так, из рис. 1 и 3 видно, что при $T_p^\circ = 90^\circ$ время прохождения системой интервала $\Delta\alpha_s = \alpha_{\text{пп}} - \alpha'$ составляет $\Delta\tau_s \approx 9$ мин, а при $T_p^\circ = 50^\circ$ $\Delta\tau_s \approx 30$ мин. Процессы структурной релаксации, идущие в полимере при данной T_p° , за время застекловования $\Delta\tau_s$ успевают пройти до различных степеней отклонения системы от соответствующих гипотетических равновесных состояний, что приводит к заметным различиям в свойствах полученных полимеров.

Рассмотрим некоторые из проявляющихся различий.

Кинетика реакции отверждения. В литературе обсуждается вопрос о возможном существовании диффузионных затруднений, не позволяю-

² Обычно термин «вымораживание» употребляют при охлаждении системы. Однако в нашем случае роль температуры играет степень конверсии α . По мере роста α система уплотняется (растет коэффициент молекулярной упаковки). При достижении α_s флюктуационный свободный объем образовавшегося полимера становится столь малым, что его не хватает для осуществления средне- и крупномасштабных молекулярных движений, необходимых для реакции: в этот момент реагирующая система переходит в стеклообразное состояние. Так как в стекле возможны лишь локальные (мелкомасштабные) движения цепей сетки, то при этом становятся возможными лишь те химические реакции, для которых не нужны молекулярные движения большого и среднего масштаба.

щих довести реакцию образования сетчатого полимера до конца [14]. Приведенные на рис. 1–3 результаты позволяют определенно ответить на этот вопрос. Так, на основании рис. 3 легко разделить топологический и диффузионный пределы реакции отверждения, о чём уже говорилось выше. Поскольку в интервале конверсий $\Delta\alpha_s$ система переходит в стеклообразное состояние, становится ясно, что диффузионный предел реакции α_{np} при $T_p < 100^\circ$ определяется не образованием сетки как таковой, а переходом системы в стеклообразное состояние. Можно проводить реакцию

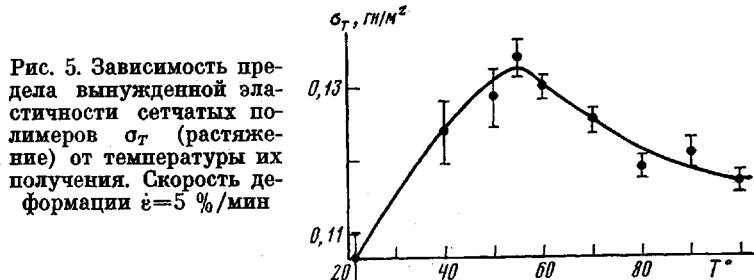


Рис. 5. Зависимость предела вынужденной эластичности сетчатых полимеров σ_T (растяжение) от температуры их получения. Скорость деформации $\dot{\epsilon}=5\%/\text{мин}$

отверждения в таких условиях (при $T_p < 30^\circ$), что предел реакции α_{np} наступит раньше, чем в системе начнет образовываться гель-фракция.

Константа скорости реакции k_{III} (рис. 2) постепенно уменьшается в интервале $\Delta\alpha_s$, причем чем скорее система застекловывается, тем быстрее спадает k_{III} . Реакция практически останавливается при $\alpha_{np}=\alpha_s$.

Механические свойства. На рис. 5 приведены пределы текучести сеток $\sigma_T^{22^\circ}$ (растяжение), полученных при различных температурах. Из рисунка видно, что σ_T заметно растет при понижении T_p от 100° до $\sim 55^\circ$, хотя α_{np} при этом падает с $\approx 0,93$ до $0,83$. При температуре $T_p = 55^\circ$ значение σ_T является абсолютно наибольшим для системы ДГЭР – МФДА (1 : 1) по сравнению со всеми известными из литературы. При $T_p < 55^\circ$ значения σ_T резко спадают. Модуль Юнга для тех же образцов систематически растет при понижении T_p ($E^{22^\circ}=3,30 \text{ ГН}/\text{м}^2$ при $T_p=110^\circ$ и $E^{22^\circ}=5,10 \text{ ГН}/\text{м}^2$ при $T_p=43^\circ$). Повышение механических свойств полимера при понижении предельной конверсии α_{np} , а значит и при понижении концентрации спицков в полимере связано, по нашему мнению, с тем, что в условиях низких температур изменения жесткости по времени реакции $dG^*/d\tau$ происходят еще достаточно медленно и структура полимерного стекла, формирующаяся в интервале конверсий $\Delta\alpha_s=\alpha_s-\alpha'$, успевает ближе подойти к состоянию наилучшей упаковки и наилучшего (с точки зрения механических свойств) распределения флуктуационного свободного объема в образце.

На рис. 4 представлены те же механические свойства σ_T полимеров в зависимости от предельных конверсий α_{np} , достигаемых при каждой T_p . На этом же рисунке (кривая 2) приведено расчетное [13] содержание гель-фракции, имеющееся в системе при каждом значении α_{np} .

Кривая 1 ($\sigma_T-\alpha_{np}$) имеет два отчетливо различающихся участка: левый, на котором ясно выражено повышение механических свойств с увеличением плотности химической сетки (параллельно этому растет доля геля и соответственно коэффициент молекулярной упаковки), и правый, где виден резкий спад σ_T . Рост σ_T с α_{np} , по-видимому, мог бы продолжаться до конца реакции отверждения (штриховая линия), однако некий, очевидно, нехимический процесс привносит в систему дефекты, которые и не позволяют полимеру реализовать более высокие механические показатели. Заметим, что высокотемпературный отжиг полимера, полученного при $T_p = 100^\circ$, приводит к некоторому повышению значений σ_T [15], однако термообработкой предельно отверженного полимера никогда не удается достичь такого высокого уровня свойств, как при $T_p = 55^\circ$. Причина, при-

водящая к появлению таких дефектов, указана выше. При высоких T_p ° жесткость системы в переходном интервале $\Delta\alpha_3=\alpha'-\alpha_{np}$ нарастает столь стремительно, что свободный объем, имеющийся в системе, не успевает выйти или распределиться наилучшим образом, т. е. не успевает реализоваться соответствующая этой $\Delta\alpha_3$ усадка [16].

Этот же рис. 4 позволяет понять, почему от начинает быстро падать при T_p ° < 55° (рис. 5). Начиная с T_p ° = 50° и ниже быстро падает доля геля в реагирующей системе, и при T_p ° = 20° она составляет при $\alpha_{np} \sim 68\%$. В этом случае с точки зрения механических свойств, по-видимому, еще нельзя говорить о полимере. Образующийся продукт ближе к смеси олигомеров невысокого молекулярного веса и при растяжении ведет себя как низкомолекулярный продукт. Модуль Юнга такого продукта сравнительно высок, однако он легко растягивается при увеличении нагрузки, существенно не достигая характерных для сетчатого полимера значений σ_t и ε_t (удлинений в пределе текучести).

Температуры стеклования и размягчения. В литературе принято считать, что температура стеклования сетчатых полимеров растет пропорционально концентрации химических сшивок в единице объема [17]. Однако, как это следует из рассматриваемой в настоящей работе модели формирования физических свойств полимера, такой простой зависимости не должно быть. Температура стеклования (размягчения) полимера определяется главным образом избыточным свободным объемом, «замороженным» в полимерном стекле, хотя, как сейчас становится ясно, не только им. При изотермическом отверждении, рассматриваемом в настоящей статье, в момент конверсии α_s полностью вымораживаются сегментальные движения цепей сетки, и в стеклообразном полимере при T_p ° остается «размороженной» лишь локальная молекулярная подвижность. Такое «вымораживание» связано с процессом уменьшения доли свободного объема в системе с конверсией, поскольку сетка упакована всегда лучше линейных аморфных полимеров.

Каждой T_p ° соответствует своя конверсия α_s , при которой полимер становится стеклообразным, или каждой температуре реакции T_p ° соответствует своя структура жидкости, которая превращается в стекло при данной α_s . Отсюда с очевидностью следует, что для полимера, достигшего α_s при данной T_p °, эта температура реакции и должна быть температурой структурного стеклования системы, т. е. $T_c=T_p$ °. Естественно, что полного совпадения T_c и T_p ° следует ожидать лишь при измерениях T_c на эффективной частоте химической реакции, которая, как следует из значений k_{111} , равна $\nu_{eff} \approx 10^{-4}$ с⁻¹. Таким образом, это означает, что T_c стеклообразного сетчатого полимера должна определяться, в первую очередь, не плотностью химических сшивок, а структурой стеклообразного состояния, которая сформировалась в интервале $\Delta\alpha_3$. Очевидно, что основными параметрами структуры аморфного стекла являются количество свободного объема и способ его распределения в образце (распределение «дырок» по размерам). Оба эти параметра формируются в процессе застекловывания полимера по ходу реакции отверждения.

На рис. 6 приведены данные, подтверждающие эти соображения. Во всех случаях кривые 1 соответствуют первому измерению $C_p=f(T)$ на образцах, которые после отверждения при T_p ° и охлаждении до T_{25} ° не подвергали никакой тепловой обработке, а кривые 2 — вторичным измерениям тех же образцов после их охлаждения в калориметре от 200° до комнатной температуры со скоростью 25 град/мин.

Из рис. 6 видно, что температуры размягчения полимера $T_{размягч}$ всегда очень близки его температуре отверждения T_p ° (кривые 1)³. Однако по-

³ Эти температуры практически совпадают, поскольку эффективная частота метода сканирующей калориметрии составляет $\sim 10^{-3}$ Гц, а эффективная частота химической реакции при конверсиях $\alpha=0,7-0,9 \sim 10^{-4}$ Гц.

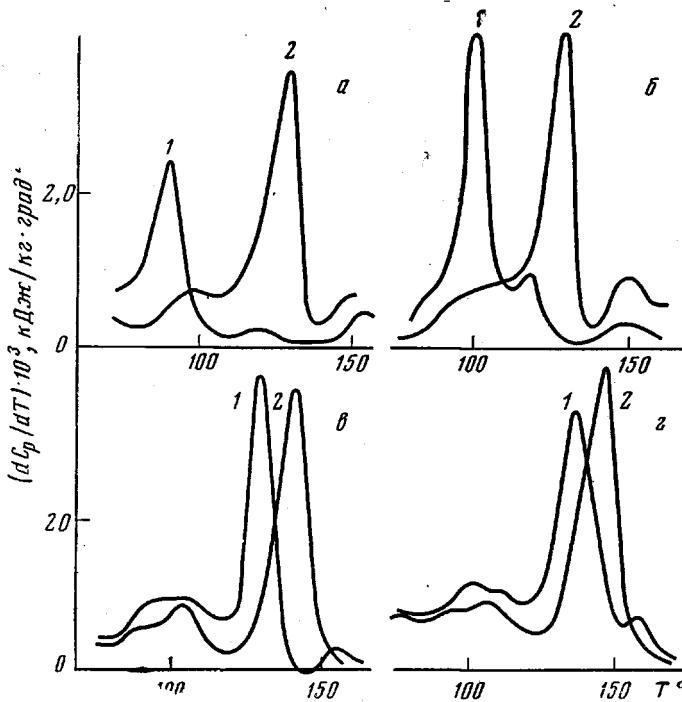


Рис. 6. Зависимость dC_p/dT от температуры для образцов, отверженных при температурах 80 (а), 100 (б), 120 (в) и 135° (г) при первом (1) и втором прогревании (2). Скорость нагревания 25 град/мин

сле первого прогревания полимера до высоких (180–200°) температур и последующего охлаждения в калориметре, все полимеры проявляют одинаковые $T_{\text{размягч}} \approx T_{\infty}$ (кривые 2), независимо от их температуры отверждения.

Аналогичный эффект наблюдается и при измерениях механических свойств. На рис. 7 приведены температурные изменения модуля Юнга (растяжение) для трех полимеров, полученных при разных температурах.

Из этого рисунка видно, что полимер размягчается тем раньше, чем ниже температура его отверждения, хотя в стеклообразном состоянии полимеры, полученные при низких T_p , гораздо более жесткие (модуль Юнга 5,10 и 3,30 ГН/м² соответственно). Несколько повышенное значение $T_{\text{размягч}}$ для образца 1 по сравнению с $T_p = 43^\circ$ связано, по-видимому, с изменением состояния этого полимера (доотверждение) при температуре испытаний. Естественно, что этот процесс происходит с наибольшей скоростью для образцов с малыми $\alpha_{\text{пп}}$, т. е. для образцов, отверженных при низких температурах.

Из этих результатов следует, что эффект равенства $T_{\text{размягч}} \approx T_p$ может быть не замечен экспериментатором при медленном повышении температур при измерениях $T_{\text{размягч}}$ (например, при измерениях C_p) или долгом выдерживании образцов при температуре испытания в процессе измерения механических свойств. В этих случаях при достижении отвержденным образцом температур испытания, близких к T_p , в образце успевает пройти структурная релаксация и измеряемые значения C_p и E будут квазиравновесными по отношению к каждой температуре измерения. Эти особенности эксперимента, по-видимому, и объясняют тот факт, что обычно при исследованиях трехмерных полимеров не удавалось экспериментально обнаружить $T_{\text{размягч}} \approx T_p$, хотя идея о равенстве этих температур высказывалась рядом авторов [3].

На рис. 8 приведена зависимость $T_{\text{размягч}} = f(\alpha_{\text{пр}})$. Значения $T_{\text{размягч}}$ получали из максимумов кривых $dC_p/dT = f(T)$ на рис. 6. Видно, что до конверсий $\alpha_{\text{пр}} = \alpha_{\text{макс}} \approx 0,93$ наблюдается известная из литературы пропорциональность температуры стеклования (в данном случае близкая к $T_{\text{размягч}}$) степени поперечного сшивания сетки, т. е. общей конверсии α . При достижении топологического [10] предела реакции отверждения ($\alpha_{\text{макс}} \approx 0,92-0,93$), достигаемого при $T_p = 100-105^\circ$, температура размягчения перестает быть функцией конверсии и зависит лишь от совершенства стеклообразного полимера, которое определяется структурой, затвердеваю-

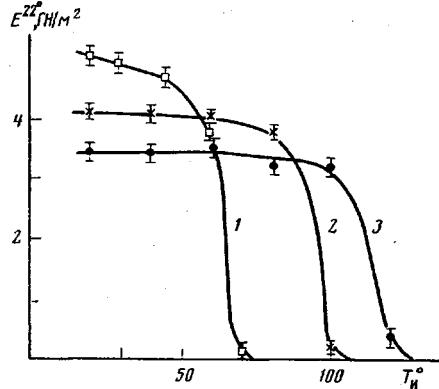


Рис. 7

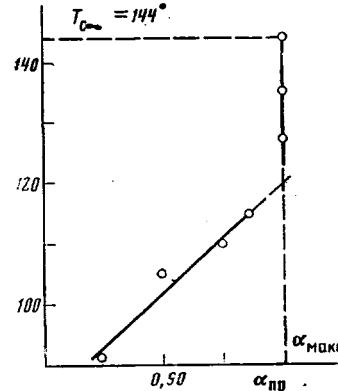


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость модуля Юнга ($E^{22°}$) от температуры испытания образцов T_{ii} , полученных при температурах 43 (1), 90 (2) и 110° (3). Скорость деформации $\dot{\epsilon}=5$ град/мин

Рис. 8. Зависимость температуры размягчения ($T_{\text{размягч}}$) сетчатых полимеров от предельной конверсии (изотермическое отверждение)

щей при T_p ° жидкости, и скоростью релаксационных процессов в интервале ΔC_s .

В конце концов $T_{\text{размягч}}$ на рис. 8 стремится к $T_{c\infty}$ (предельной температуре стеклования полимера) и в дальнейшем не зависит от T_p °, а может незначительно изменяться лишь условиями охлаждения полимера (процессы отжига и закалки [5]).

Таким образом, рассмотренные результаты действительно свидетельствуют о решающей роли перехода жидкость — стекло, происходящего в процессе образования трехмерных эпоксиаминных полимеров.

Однако, кроме этого, необходимо понять, какие параметры структуры полимерного стекла обуславливают наблюдаемую заметную чувствительность конечных макроскопических свойств полимера к характеристикам этого перехода. Естественно в качестве такого параметра рассмотреть концентрацию флуктуационного свободного объема, поскольку хорошо известно, что изменение этого параметра может приводить к существенному изменению свойств стеклообразных полимеров [5, 17]. Однако на этом пути сразу же возникает серьезное противоречие. Так, если в полимерах, получаемых в настоящей работе при пониженных температурах и имеющих низкие $T_{\text{размягч}}$, содержится большой избыточный свободный объем ΔV_f (т. е. такие полимеры наиболее «неравновесны»), который и обуславливает размягчение этих полимеров при весьма низких температурах, причем чем ниже T_p °, тем больше избыток ΔV_f , то непонятно, почему эти полимеры имеют высокие механические свойства (σ_t и $E^{22°}$).

В настоящее время общепринято, что избыточный флуктуационный свободный объем ΔV , облегчает молекулярную подвижность цепочек полимера, что в конечном итоге приводит к снижению жесткости полимера (уменьшению модуля Юнга), снижению предела вынужденной эластич-

чести (текучести), понижению температуры размягчения, т. е. такие свойства, как σ_t , E^{22° и $T_{разм}$, должны изменяться симбатно с изменением ΔV . Однако в настоящей работе механические характеристики σ_t , E^{22° , с одной стороны, и температуры размягчения с другой, антибатны, а именно: высоким механическим характеристикам соответствуют низкие температуры размягчения.

Прямые измерения плотности полимеров (гидростатическое взвешивание в воде), полученных при $T_p = 60$ и 90° , показали, что их плотности в стеклообразном состоянии отличаются не более чем на 0,3–0,9%, что свидетельствует о близких количествах замороженного свободного объема в этих образцах. Кроме того, следует указать, что операция высокотемпературного отжига [5], приводящая к заметно большим уплотнениям полимера, изменяет механические свойства не более чем на 15–18%.

Поэтому для объяснения наблюдаемых зависимостей представления о решающей роли только количества свободного объема явно недостаточны и приходится искать дополнительный структурный параметр, характеризующий поведение системы. В терминах термодинамики стеклообразного состояния [18] это значит, что одного параметра порядка ξ недостаточно для описания состояния системы. К такому заключению пришли многие исследователи при изучении термодинамики полимерных стекол.

Анализ полученных в настоящей работе экспериментальных данных заставляет предположить, что при замораживании в полимере в процессе отверждения свободного объема, общее количество которого определяется температурой отверждения T_p , этот объем (точнее, по-видимому, его флюктуационная часть) как бы «разбивается» на две (не менее двух) различные компоненты, одна из которых сильно влияет на механические свойства (σ_t , E^{22°), а другая — на температуру размягчения.

Хорошо известно, что весь флюктуационный свободный объем стеклообразного полимера должен находиться в «дырках» [19]. Трехмерные сетки рассматриваемого типа склонны к образованию дырочной структуры в стеклообразном состоянии гораздо сильнее, чем линейные полимерные стекла. Это обусловлено лучшей упаковкой сеток [4], которая не может быть реализована в линейном полимере.

Тогда естественным структурным параметром, дополнительно характеризующим структуру полимерного стекла, может быть средний размер «дырок» или распределение их по размерам.

Хорошо известно, что в твердом теле ниже T_c (или $T_{пл}$ в кристалле) постоянно происходят перемещения «дырок» по механизму «обмена мест» [19]. В неравновесной структуре стекла движущей силой этого процесса является стремление системы достичь равновесного количества свободного объема в ней и наиболее термодинамически выгодного распределения «дырок» по размерам. Каждой температуре жидкости (стекла) и значит каждой T_p соответствует свое, наиболее выгодное, распределение «дырок» по размерам.

В исследуемых нами полимерах такие движения осуществляются постоянно даже при комнатных температурах, что отчетливо проявляется в заметных скоростях релаксации напряжения ($\varepsilon = \text{const}$) и в изменении температурного хода теплоемкости образцов, выдержанных при комнатных температурах. Естественно, что при такой внутренней самодиффузии «дырок» они могут постоянно сливаться и расщепляться, стремясь достичь наиболее выгодного распределения по размерам. Очевидно также, что коэффициенты диффузии «дырок» при постоянной температуре должны сильно зависеть от их размера.

Нами ранее обнаружено [4], что размер «дырок» может влиять на свойства полимера в стеклообразном состоянии. Так, отверженные при высоких температурах образцы, подвергнутые быстрому охлаждению (закалка), показывают гораздо большую пластичность, а именно заметное снижение пределов текучести σ_t и пропорциональности $\sigma_{пр}$. При этом

часто оказывается, что изменение общего свободного объема образца незначительно. Не вызывает сомнений, что закалка должна приводить к маленьkim «дыркам» (в среднем), и это значит, что маленькие «дырки» существенно влияют на ст (т. е. на процесс пластической деформации под напряжением), а температура стеклования (размягчения) полимера после закалки меняется очень незначительно.

Поэтому для объяснения всех результатов, полученных в настоящей работе, необходимо предположить, что увеличение концентрации маленьких «дырок» и уменьшение их среднего размера существенно снижают механические свойства полимера (σ_t , E^{220}), а большие «дырки» влияют главным образом на процесс размягчения полимера (т. е. понижают $T_{размягч}$). «Дырки» больших размеров должны преимущественно образовываться при медленном затвердевании (застекловывании) полимера, поскольку за времена затвердевания успевают пройти процессы их слияния в мультиплеты. Именно это и происходит при низких температурах отверждения T_p , что приводит к низким значениям $T_{размягч}$, но высоким механическим свойствам. При высоких T_p скорость затвердевания системы высока, что приводит к заметному повышению в образце доли «дырок» малого размера (синглетов) и вызывает понижение механических характеристик полимера, а $T_{размягч}$ остается при этом высокой.

Сейчас пока нет никаких экспериментальных данных об абсолютных размерах «дырок» в рассматриваемых полимерах, об их распределении по размерам и о движении, предлагаемая гипотеза не противоречит известным из литературы результатам по свойствам органических стекол и позволяет удовлетворительно объяснить все результаты, полученные в настоящей работе; действительную ее ценность определят дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gillham J. K. Characterization of Thermosetting Epoxy Systems.— J. Macromolec. Sci. Phys. B, 1974, v. 9, № 2, p. 29.
2. Babaevsky P. G., Gillham J. K. Epoxy Thermosetting Systems; Dynamic Mechanical Analysis of the Reactions of Aromatic Diamines with the Diglycidyl Ether of Bisphenol.— J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 2067.
3. Gillham J. K., Glandt C. A., Mepherson C. A. Characterization of Thermosetting Epoxy Systems Using a Toesional Pendulum in Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers / Ed. Labana S. S. N. Y.: Acad. Press, 1977, p. 491.
4. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. Связующие для композиционных материалов.— ЖВХО им. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 272.
5. Олейник Э. Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980, с. 161.
6. Олейник Э. Ф., Маршаль Е., Руднев С. Н., Ениколопян Н. С. Молекулярные движения в густосшитых полимерных сетках.— Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 626.
7. Flory P. I. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornel. Univ. Press, 1953, p. 672.
8. Виноградов Г. С., Малкин А. Л. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 78.
9. Яновский Ю. Г., Френкин Э. И., Харина М. Г., Муравьев В. С., Виноградов Г. В. Вязкоупругие свойства эпоксидных композиций в процессе их структурирования.— Пласт. массы, 1977, № 7, с. 10.
10. Тополкаев В. А., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Статистическая модель структуры сетчатого полимера.— Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 5, с. 1124.
11. Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артеменко С. А., Берлин Ал. Ал. Особенности кинетики химических реакций в сетчатых полимерах.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 554.
12. Smith J. T. The Mechanism of the Crosslinking of Epoxide Resins by Amines.— Polymer, 1961, v. 2, № 1, p. 95.
13. Богданова Л. М., Домашнева Г. С., Иржак В. И., Сапожникова Е. М., Розенберг Б. А. Кинетика формирования сетки при взаимодействии диглицидиловых эфиров с диаминами.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 8, № 5, с. 1100.
14. Horie K., Hitara H., Sawada M., Mita I., Kambe H. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines.— J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 6, p. 1357.

15. *Murayama T., Bell J. P.* Structure of a Typical Amine-Cured Epoxy Resin.— *J. Polymer Sci. A-2*, 1970, v. 8, № 3, p. 417.
16. *Липатов Ю. С.* О состоянии теории изо-свободного объема и стеклования в аморфных полимерах.— *Успехи химии*, 1978, т. 47, № 2, с. 332.
17. *Howard R. H.* Nature of Polymeric Glasses.— In: *The Physics of Glassy Polymers*. London: Appl. Sci. Publ., 1973, p. 41.
18. *Rehage G., Borchard W.* The Thermodynamics of the Glassy State in The Physics of Glassy Polymers. London: Appl. Sci. Publ., 1973, p. 54.
19. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975, с. 592.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.XI.1979

**LIQUID-GLASS STRUCTURAL TRANSITION IN PROCESSES
OF THE FORMATION OF DENSE CROSS-LINKED EPOXYAMINE
NETWORKS. THE INFLUENCE OF THE TRANSITION
ON PROPERTIES OF POLYMERS**

*Salamatina O. B., Vinnik R. M., Artemenko S. A.,
Budnev S. N., Oleinik E. F., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The isothermal hardening of liquid mixture of diglycidyl ether of resorcinol with *m*-phenylenediamine (1:1) is accompanied by the formation of solid glassy polymer of the network structure, i. e. the structural transition liquid-glass proceeds. It is assumed that the structure of glassy state of the product, i. e. «the amount of freezed» volume and the type of its distribution in the sample depend on the rate of this transition. The dependence of mechanical characteristics of a polymer and T_g on the character of liquid-glass transition during hardening is shown.