

ЛИТЕРАТУРА

1. Царик Л. Я., Калабина А. В., Вокина О. Г. Суспензионная сополимеризация дивинилового эфира гидрохинона и акрилонитрила.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2395.
2. Вокина О. Г., Царик Л. Я., Калабина А. В., Кузнецов А. И. Синтез пористых сетчатых сополимеров простых дивиниловых эфиров гидрохинона и диэтиленгликоля и их использование в качестве сорбентов в жидкостной хроматографии.— В кн.: Молекулярная жидкостная хроматография: Тез. докл. I Всесоюзного симпоз. по молек. жидкостной хроматографии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, с. 16.
3. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965, 60 с.
4. Плаченов Т. Г. Ртутнопорометрическая установка П-ЗМ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1968, 24 с.
5. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. Пористая структура полимеров и механизм сорбции.— Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 1, с. 152.
6. Справочник по химии полимеров / Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Киев: Наукова думка, 1971, 536 с.
7. Цилипогкина М. В., Тагер А. А., Маковская Э. Б., Пашков А. А., Люстгартен Е. И., Палехова Т. В., Рябкова Л. И. Влияние количества «сшивавшего» агента на пористость сополимеров стирола с дивинилбензолом.— Пласт. массы, 1967, № 5, с. 15.
8. Нечаева О. В., Цилипогкина М. В., Тагер А. А., Нетименко Т. П. Применение метода ртутной порометрии для исследования пористой структуры.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2347.
9. Kun K. A., Kunin R. The Pore Structure of Macroporous Ion Exchange Resins.— J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1457.
10. Светлов А. К., Никитина Т. М., Пушкирева И. А., Тавобилов М. Ф., Захарова Л. И. Влияние природы порообразователя на структуру сшитых пористых сополимеров.— Ж. прикл. химии, 1975, № 9, с. 2037.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
27.VI.1980

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СШИВКИ НА ХАРАКТЕР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Штейнберг В. Г., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.

Если влияние плотности сшивания на высокотемпературную релаксацию в эпоксидных полимерах подчиняется простым закономерностям (модуль высокоэластичности растет с увеличением концентрации и функциональности узлов сетки, α -переход сдвигается в высокотемпературную область, а интенсивность перехода падает), то низкотемпературная релаксация связана с концентрацией узлов сетки далеко неоднозначно [1]. Это обусловлено главным образом тем, что в стеклообразном состоянии топологическая структура полимера проявляет себя не непосредственно, а через параметры надмолекулярной организации, в основном через величину и характер распределения свободного объема [2]. В связи с этим способ варьирования плотности сшивания в сетчатом полимере оказывается далеко не безразличным.

В настоящей работе густоту сетки регулировали введением монофункционального эпоксидного компонента при эквифункциональном соотношении эпоксидных и аминных групп, иными словами не изменением длины петли, как в работе [3], а «разрезанием» цепей, т. е. изменением их числа. При увеличении содержания монофункционального компонента в системе увеличивалось количество концевых цепей, а эффективная функциональность узлов сетки уменьшалась.

Отверждение эпоксидной композиции на основе диглицидного эфира резорцина (ДГР) и диаминопентана (ДАП) с добавлением фенилглицидилового эфира (ФГЭ) проводили по ступенчатому режиму: 70°, 16 ч; 120°, 5 ч; 140°, 6 ч. Степень превращения (96%) контролировали калориметрически. Измерения тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ проводили с помощью крутильного маятника по методике [3].

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости $\tan \delta$ для системы ДГР+ФГЭ+ДАП при различных соотношениях моно- и диэпоксида. Хотя в релаксационном спектре происходят в основном те же

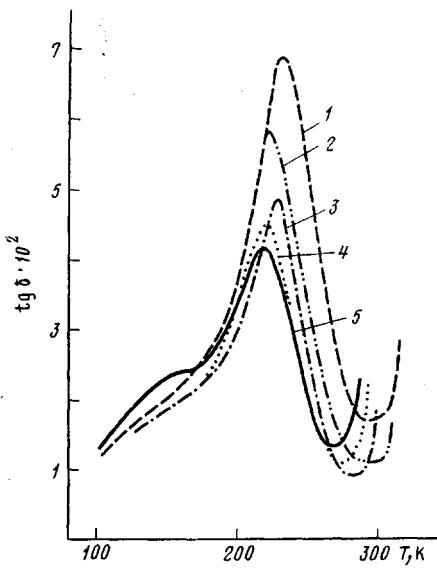


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для композиций ДГР+ФГЭ+ДАП с мольным соотношением ДГР : ФГЭ = 1 : 0 (1); 0,9 : 0,1 (2); 0,8 : 0,2 (3); 0,7 : 0,3 (4) и 0,6 : 0,4 (5)

Рис. 2. Зависимости относительного изменения интенсивности β -максимума потерь $\tan \delta_{\max} / \tan \delta_{\max 0}$ от концентрации цепей для систем ДГР+ФГЭ+ДАП (1) и ДГР+анилин+диаминопиридин (2). $\tan \delta_{\max 0}$ соответствует композиции с максимальной плотностью сшивания

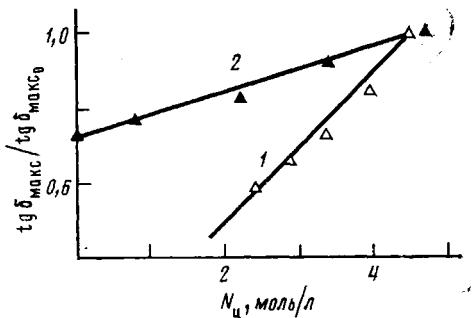


Рис. 2

изменения, что и при других способах варьирования плотности сшивания [3-5], в данном случае имеются некоторые особенности. Во-первых, несмотря на непрерывное повышение концентрации свободных концов с увеличением концентрации ФГЭ, уровень механических потерь в области γ -перехода (150К) практически не меняется. Поскольку γ -релаксация в эпоксидных полимерах обычно связывается с подвижностью свободных концов, содержащих неизрасходованные эпоксидные группы [2], указанный факт свидетельствует о том, что концевые фенильные группы либо не вносят существенного вклада в механические потери, либо релаксируют в области более низких температур. Это понятно, если учесть различие объемов фенильной группы и оксиэфирного фрагмента.

Во-вторых, интенсивность β -максимума нелинейно зависит от плотности сшивания. В работе [3] изменение высоты β -максимума объяснялось уменьшением концентрации релаксаторов (оксиэфирных звеньев) n_p . Однако в системе ДГР+ФГЭ+ДАП значение n_p меняется в сравнительно узких пределах: $\Delta n_p / n_p \approx 10\%$, тогда как $\tan \delta_{\max}$ меняется на 40%, в отличие от исследованной ранее системы ДГР+анилин - диаминопиридин, где указанные изменения составляли 20 и 30% соответственно. Такое различие заставляет предположить, что наблюдаемые изменения интенсивности β -максимума потерь связаны не столько с изменением общей концентрации оксиэфирных звеньев, сколько с изменением их качества.

Например, оксиэфирное звено, непосредственно связанное с узлами сетки, должно иметь релаксационные параметры, отличные от параметров оксиэфирных звеньев свободных концов в системе ДГР+ФГЭ+ДАП или

оксиэфирных звеньев линейной цепи в системе ДГР – анилин – диаминопиридин.

В работе [6] для описания релаксационных процессов в полимерах было предложено использовать концепцию механического диполя, дипольный момент которого q определяется по аналогии с понятием дислокационной петли и зависит от ориентации и размера петли и от величины вектора сдвига. На величину q релаксатора типа оксиэфирного звена, по-видимому, должны влиять размер кинетической единицы и величина области искажений, возникающих при ее движении. Ясно, что последняя будет зависеть от степени кооперативности локальных движений. Так, движение оксиэфирного звена концевой цепи очень слабо влияет на сетку и вызывает минимальную деформацию. Движение оксиэфирного звена, связанного с узлами сетки, в этом смысле представляет другой крайний случай. Согласно работе [6], степень релаксации $\sim q^2$.

На рис. 2 построена зависимость относительного изменения интенсивности β -пика $\text{tg } \delta_{\max}/\text{tg } \delta_{\max_0}$ от концентрации цепей $N_{\text{ц}}$, рассчитанной по формуле

$$N_{\text{ц}} = \frac{[\text{ДГР}]}{m_{\text{ДГР}} + m_{\text{ФГЭ}} + m_{\text{ДАП}}} \cdot d,$$

где ДГР – число молей диэпоксида, $m_{\text{ДГР}}$, $m_{\text{ФГЭ}}$, $m_{\text{ДАП}}$ – навески ДГР, ФГЭ, ДАП соответственно, d – плотность отверженной композиции. Как видно, для системы ДГР+ФГЭ+ДАП $\text{tg } \delta_{\max} \sim N_{\text{ц}}$, причем экстраполяция на $N_{\text{ц}}=0$ дает $\text{tg } \delta_{\max}/\text{tg } \delta_{\max_0}=0,1$, что, по-видимому, и определяет вклад оксиэфирных звеньев, не связанных с сеткой. На рис. 2 приведена также аналогичная зависимость для исследованной ранее [3] системы ДГР – анилин – диаминопиридин, где $N_{\text{ц}}=n_c$. В этом случае экстраполяция определяет относительный вклад оксиэфирных звеньев линейных цепей.

Следует отметить еще и тот факт, что энергия активации β -перехода для системы ДГР+ФГЭ+ДАП не зависит от плотности спшивания и составляет $\Delta H=0,41 \pm 0,04$ эВ (величину ΔH определяли, как и ранее [3], по методу Рида – Вильямса [7]), тогда как для системы ДГР – анилин – диаминопиридин [3] энергия активации с уменьшением n_c падает от 0,65 до 0,25 эВ. Столь сильное различие значений ΔH для двух систем в случае максимальной густоты спшивания можно объяснить большой кинетической гибкостью узла, образованного молекулой ДАП. Большая гибкость узла приводит к уменьшению степени кооперативности не только сегментальных движений (температура стеклования первой системы на 50К ниже, чем второй), но и локальных. Для более гибкой системы размер области разупорядочения, по-видимому, должен меняться мало, и энергия активации β -перехода не зависит от n_c .

Таким образом, результаты данной работы позволяют предположить существенное влияние окружения на релаксационную способность одних и тех же (по составу) кинетических единиц, вклад которых можно разделить при соответствующем выборе модельных соединений. Определение инкрементов степени релаксации, по-видимому, позволило бы прогнозировать аналогично другим физико-химическим характеристикам [8] и демпфирующие свойства полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколовов Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства, М.: Химия, 1979.
2. Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А. Влияние плотности спшивки сетчатых полимеров на параметры свободного объема.– Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1958.
3. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Влияние плотности спшивки на релаксационные свойства эпоксидных полимеров.– Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.

4. Arridge R. G. C., Speake J. H. Curing Study of Epoxy Resins by Mechanical Relaxation Method.— Polymer, 1972, v. 13, № 9, p. 443.
5. Hirai T., Kline D. E. Dynamic Mechanical Properties of Nonstoichiometric Amine-Cured Epoxy Resin.— J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 12, p. 3145.
6. Gisolf J. H. Mechanical Dipole Relaxation in Polymers.— Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 253, № 3, p. 186.
7. Read B. E., Williams G. Analysis of Curves of Loss Factor Against Reciprocal Temperature for Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation.— Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, № 10, p. 1979.
8. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1980

УДК 541.64:543.422.4

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ «АМОРФНЫХ» ИК-ПОЛОС В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Пахомов П. М., Корсуков В. Е.

С помощью абсолютных коэффициентов поглощения конформеров в ИК-спектре полимера можно получить количественные сведения о молекулярном строении образца. Деформационные, прочностные и другие характеристики полимера в значительной мере зависят от конформационного набора, поэтому задача определения коэффициентов имеет важное значение. Наиболее удобным полимером для этих целей является ПЭ, так как для него имеется надежное отнесение конформационно-чувствительных полос поглощения. Для транс-конформационных полос ПЭ, когда набор возможных конформаций цепочки ограничен, абсолютные коэффициенты были определены в работе [1] из ИК-спектров модельных соединений. В случае «аморфных» полос поглощения задача нахождения коэффициентов усложняется, так как в аморфных областях ПЭ имеется богатый набор конформеров (*TT, GG, TG, GTG, TGT* и т. д., где *T* — транс-, *G* — гаизомер). В этом заключается основная трудность моделирования конформационного набора в аморфных областях ПЭ.

Задача значительно упрощается, если рассмотреть расплав ПЭ, являющийся хорошим аналогом аморфного состояния полимера. Полиэтиленовая цепь в расплаве ведет себя как обычный статистический клубок [2], размеры которого, согласно данным малоуглового нейтронного рассеяния [3], соответствуют невозмущенному значению, наблюдаемому в θ -точке. Следовательно, структура отдельных цепей в расплаве подчиняется обычной гауссовой статистике. Содержание различных конформеров, из которых состоит полимерная цепь в расплаве, можно рассчитать на основе поворотно-изомерной теории строения полимерных молекул [4, 5]. Использование поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке, хорошо описывающей строение реальной полиэтиленовой цепочки, позволило анализировать с помощью ЭВМ поведение конформеров, наблюдавшихся непосредственно методом ИК-спектроскопии, при растяжении полимерной цепи [6]. Целью настоящей работы является определение коэффициентов поглощения аморфных полос поглощения ПЭ путем изучения ИК-спектра расплава.

В качестве объекта исследования использовали ПЭ высокой плотности с $M=50 \cdot 10^3$. ИК-спектры записывали с помощью спектрофотометра UR-20 на щелевой программе 2. Условия регистрации спектров выбирали таким образом, чтобы избежать искажения контура полос. Спектральная ширина щели прибора изменялась от 2 до 5 см^{-1} и была более чем в 5 раз меньше полуширины исследуемых полос поглощения, поэтому искажениями, вносимыми конечной шириной щели, можно было пренебречь. Плавление ПЭ проводили в термоковшете с окнами из КВг. Оптическую плотность ИК-