

УДК 541.64:539.2

**ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ И СТРУКТУРА
ГУСТОСПИЩИХ ЭПОКСИАМИННЫХ СЕТОК**

*Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. Н.,
Владимиров Л. В., Ошмян В. Г., Олейник Э. Ф.,
Ениколопян Н. С.*

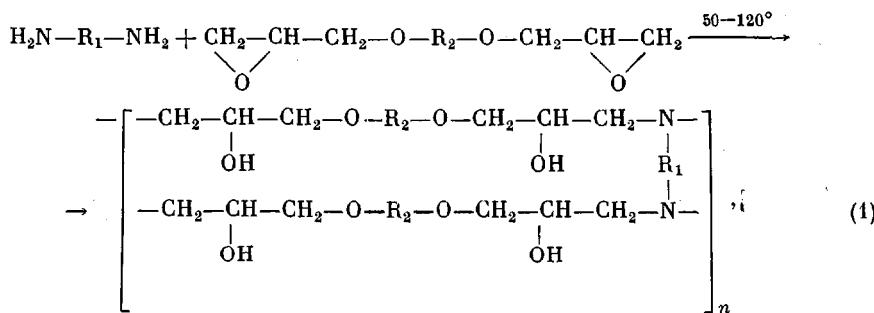
Изучена зависимость температур стеклования T_c^{\max} эпоксиароматических сетчатых полимеров от условий их получения и химической структуры. Показано, что зависимость T_c^{\max} от химического состава имеет максимум при $[NH]_0/[\mathcal{E}]_0=1$. Образование химических сшивок в исследуемых системах практически не сказывается на конформационном состоянии алифатических цепочек сетки, т. е. вблизи T_c^{\max} не происходит замораживания их молекулярной подвижности. Путем моделирования на ЭВМ кинетики реакции диэпоксида с диамином показано, что T_c^{\max} определяется главным образом содержанием четырехсвязанных сеточных узлов.

Температура стеклования T_c — одна из важнейших характеристик аморфных тел. Знание T_c и характерных особенностей поведения вещества в интервале стеклования весьма интересно с теоретической точки зрения, так как позволяет получить незаменимую информацию о структуре стеклообразного состояния исследуемого вещества.

Особенности процессов стеклования линейных аморфных полимеров изучены довольно подробно [1, 2], чего нельзя сказать о сетчатых [3].

Настоящая работа посвящена изучению T_c густоспичих сетчатых полимеров на основе диэпоксида и диамина в зависимости от структуры, т. е. химического состава, конверсии в реакции отверждения, концентрации сшивок в единице объема полимера.

Все исследованные в этой работе полимеры получали реакцией полиприсоединения диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) или дифенилолпропана (ДГЭДФП) к ароматическому диамину в соответствии со схемой



где $R_1 \equiv -Ph-$; $R_2 \equiv -Ph-$ или $-Ph-C(CH_3)_2-Ph-$.

Для таких сетчатых полимеров ранее были подробно исследованы кинетика реакции отверждения [4], топологическая структура образующейся сетки [5] и возможные побочные химические реакции [6].

Было показано [6], что если в качестве отвердителя использовать

метафенилендиамин (МФДА), то при не очень высоких температурах отверждения ($<130^\circ$) реакция протекает гладко, практически без побочных процессов, и образующаяся в результате сетка по химическому строению близка к изображенной на схеме. Единственным видом «дефектов» в химическом строении таких сеток оказываются функциональные эпоксидные и аминные группы, не вступившие в реакцию отверждения. Концентрация таких групп зависит от соотношения реагентов в исходной смеси и глубины отверждения α , которой удается достигнуть при данных температуре и времени отверждения. Концентрацию химических дефектов учитывали при измерениях температур стеклования в каждом конкретном случае отдельно.

Ранее нами было показано [7], что для полимеров, при синтезе которых происходит структурный переход жидкость — стекло, т. е. жидкая исходная смесь мономеров (олигомеров) переходит в стеклообразный полимер в ходе химической реакции поликонденсации (полиприсоединения), следует говорить о двух температурах стеклования. Одна из них T_c — температура стеклования, существенно зависящая от температуры отверждения T_o , так что $T_c \approx T_o$ при одинаковой эффективной частоте измерения T_c и химической реакции отверждения [7, 8]. Другая температура стеклования T_c^{\max} — максимально возможная температура для полимера данного химического состава (ММ). Для сетчатых полимеров T_c^{\max} удается достичь при доведении реакции отверждения системы до топологического предела $\alpha_{\text{топ}}$ [7] и при наилучшей молекулярной упаковке цепей.

Значения T_c^{\max} могут на несколько десятков градусов отличаться от T_c , однако всегда справедливы следующие соотношения: $T_c \leq T_c^{\max}$, при повышении $T_o \lim T_c = T_c^{\max}$.

Обычно приводимые в литературе температуры стеклования эпоксидных сетчатых полимеров соответствуют в терминах настоящей работы T_c^{\max} .

В этой работе будут рассмотрены лишь значения T_c^{\max} для эпоксиаминных сеток разного состава и будет показано, какие элементы молекулярной структуры рассматриваемых объектов ответственны за величину T_c^{\max} . Температура стеклования T_c эпоксиаминных сеток, определяемая условиями отверждения, будет рассмотрена позднее.

Ряд работ посвящен измерениям температур стеклования эпоксидных сеток [9], в том числе и близких по строению к рассматриваемым в настоящей работе [10], однако полученные данные весьма противоречивы: во многих случаях исследованные объекты либо не были достаточно хорошо охарактеризованы, либо полученные данные несколько устарели.

Исходные ДГЭР и ДГЭДФП очищали перегонкой при давлении 200 Па и при 150° , а МФДА возгонкой в вакууме. Химическое строение (состав) исследуемых полимеров изменяли путем отверждения исходных смесей различного состава с начальным соотношением функциональных аминных и эпоксидных групп $[NH]_0/[E]_0 \geq 1$. Реакцию отверждения в каждом случае проводили до ее топологического предела $\alpha_{\text{топ}}$ [6, 8]. Глубину отверждения контролировали спектрально (по относительной убыли эпоксидных групп, используя для этого полосу $\nu_s = 910 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре) и по тепловыделению в реакции отверждения (калориметры ДАК-1-1 и дифференциальные сканирующие калориметры ДСМ-2М и Дюпон 990). В ряде случаев проводили контрольное титрование эпоксидных групп¹ в полимере. Содержание эпоксидных групп в диглицидиловых эфирах перед отверждением тщательно контролировали (методами титрования и ИК-спектроскопии).

Реакцию отверждения обычно проводили в изотермическом режиме при $T_o = 90-120^\circ$ до полного прекращения тепловыделения в системе. Для устранения

¹ Авторы благодарят В. И. Кузнецова за проведение титрования.

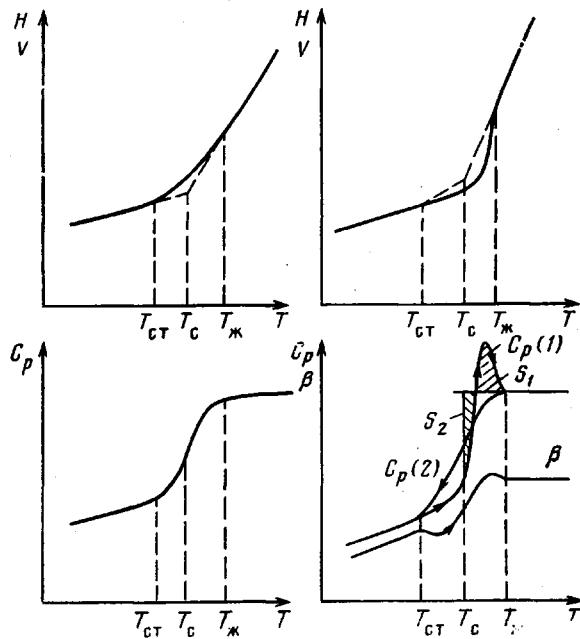


Рис. 1. Схематическое изображение принятых определений T_{c}^{\max} для различных экспериментально наблюдаемых зависимостей свойство – температура: энталпии H , объема V , теплоемкости C_p , коэффициента линейного расширения β . T_{ct} и T_k – точки начала и конца интервала стеклования соответственно. Стрелки на кривых указывают направление процесса, S_1 и S_2 – площади под соответствующими частями кривой C_p ($S_1=S_2$)

структурной памяти полимера об условиях отверждения [7] его подвергали высокотемпературной термообработке: нагреванию до 160–170° (за 10–30 мин) с последующим медленным (~10 град/ч) или быстрым (10–20 град/мин) охлаждением до комнатной температуры. После такой термообработки, если в системе еще оставались непрореагировавшие при низких T_o функциональные аминные и эпоксидные группы, они успевали полностью прореагировать. Возможные побочные реакции (эти реакции и их влияние на T_c^{\max} будут также рассмотрены в настоящей работе) при такой термообработке совсем не протекали для полимеров состава $[NH]_0/[Э]_0 \geq 1$ и ограниченно протекали для полимеров состава $[NH]_0/[Э]_0 < 1$.

Достигаемая для исследуемых объектов T_c^{\max} оказывалась после вышеуказанной термообработки практически нечувствительной к последующим циклам «отжиг – закалка» и являлась в основном однозначной функцией состава исходной смеси.

Температуры стеклования исследуемых полимеров измеряли при нагревании по изменению следующих свойств: теплоемкости C_p (дифференциальная сканирующая калориметрия), температурной зависимости тока термостимулированной деполяризации (ТСД), коэффициентов линейного расширения и динамических механических свойств. Значения T_c^{\max} , измеренные разными методами на одном образце, воспроизводились с точностью $\pm 1.5^\circ$. Калибровку калориметра по температуре проводили по положению $T_{пп}$ индия (156,6°).

Определения температуры стеклования, принятые в настоящей работе, даны на рис. 1.

Под T_c^{\max} мы понимаем гипотетическую точку излома на температурных зависимостях термодинамических функций от температуры. Поскольку в настоящей работе экспериментально измеряли главным образом первые (теплоемкость, коэффициент линейного расширения) и вторые (ток ТСД) производные термодинамических величин по температуре, то реально T_c^{\max} определяли по положению особых точек (точек перегиба или экстремумов) на диаграммах производных [11] (рис. 1). В тех случаях, когда на кривых теплоемкости при нагревании появлялся эндотермический пик (кривая C_p (1)), для определения T_c^{\max} мы пользовались методом, предложенным в работе [12]. Определенная таким образом T_c^{\max} соответствует точке перегиба на кривой теплоемкости, полученной при охлаждении того же образца (кривая C_p (2)).

На рис. 2 приведены зависимости тока i ТСД и теплоемкости C_p от температуры для полимеров разных составов. На этом рисунке показаны значения T_c^{\max} , определенные по C_p и i для каждого образца.

Определенные таким образом T_c^{\max} для сеток на основе ДГЭР – МФДА и ДГЭДФП – МФДА разных составов приведены на рис. 3. На этом же рисунке показаны значения T_c^{\max} , полученные из измерений механических потерь и коэффициентов линейного расширения. Из рисунка видно, что значения T_c^{\max} , полученные различными методами, хорошо совпадают. Проведение дополнительных циклов термообработки отжиг – закалка приводит к изменению T_c^{\max} стехиометрической смеси не более, чем на 2–4°.

Из рис. 3 видно, что наиболее высокие T_c^{\max} характерны для полимеров стехиометрического состава, и любое отклонение состава полимера

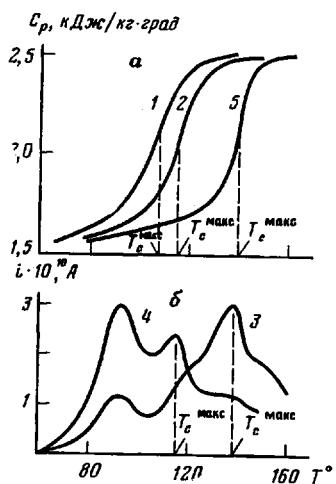


Рис. 2

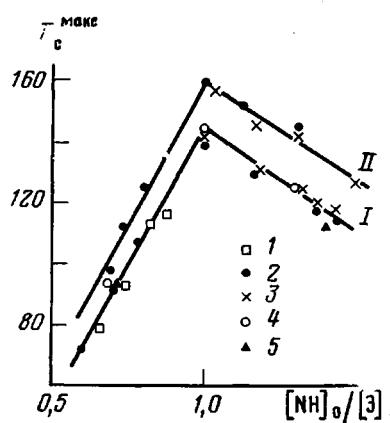


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости теплоемкости (а) и тока ТСД (б) от температуры для сеток на основе ДГЭР – МФДА составов $[NH]_0/[E]_0=1$ (1, 3); 1,3 (2, 4); 0,7 (5)

Рис. 3. Зависимость T_c^{\max} от состава сеток на основе ДГЭР – МФДА (I); ДГЭДФП – МФДА (II) и ДГЭР – ЕГЕ – МФДА (III). Значения T_c^{\max} определены методами ДСК (1, 2) и ТСД (3), измерением динамических механических потерь (4) и коэффициентов линейного расширения (5)

от стехиометрического снижает T_c^{\max} . Более резкий спад зависимости T_c^{\max} от состава в сторону сеток с избыточным содержанием эпоксидных групп указывает на то, что непрореагировавшие эпоксидные группы сильнее пластифицируют стеклообразную сетку, чем аминогруппы.

Поскольку T_c^{\max} является функцией в основном химического состава исследуемых полимеров, возникает вопрос, какие фрагменты их химической структуры определяют жесткость полимера в стеклообразном состоянии, подвижность которых резко размораживается при подходе к T_c^{\max} . Можно представить себе следующие причины, приводящие к систематическому изменению T_c^{\max} с составом эпоксиаминных сеток: изменение концентрации и перестройка структуры наиболее сильных межмолекулярных связей – водородных связей, общая концентрация которых весьма высока в исследуемых системах [13]; изменения термодинамической и кинетической гибкости межузельных цепей при изменении общей концентрации

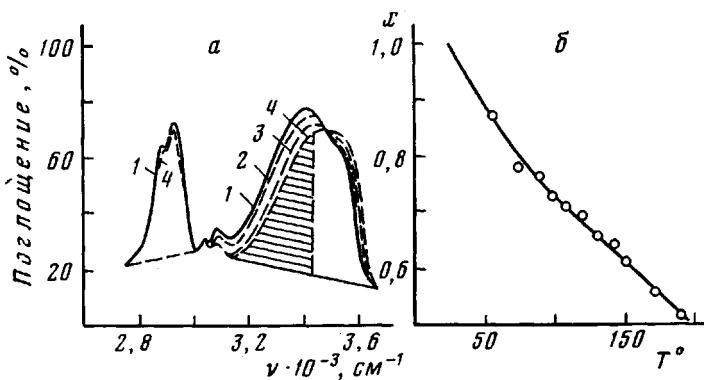


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров (а) сетчатого полимера на основе ДГЭР – МФДА ($[\text{NH}]_0/[\text{Э}]_0=1$) при 25 (1); 100 (2); 140 (3) и 170° (4) и рассчитанная по ним температурная зависимость относительной интегральной интенсивности x полосы ν_{OH} , входящей в водородную связь типа $\text{OH} \dots \text{OH}$ (б)

и функциональности химических узлов сетки; изменение относительного содержания химических узлов различных типов.

Рассмотрим далее, какой вклад в T_c^{\max} может вносить каждый из вышеупомянутых факторов.

Водородные связи и T_c^{\max} эпоксиаминных сеток. Межмолекулярные Н-связи, образующиеся в рассматриваемых полимерах вследствие взаимодействия групп OH с различными акцепторами протонов, в стеклообразном состоянии этих полимеров практически полностью насыщены [13]. Существует мнение о том, что в некоторых случаях размягчение полимера при его нагревании происходит тогда, когда физическая сетка водородных связей существенно разрушается. Так, авторы работы [14] наблюдали в поливиниловом спирте излом на кривой зависимости концентрации Н-связей от температуры, причем точка излома была близка к T_c^{\max} поливинилового спирта. Аналогичную картину наблюдали в полиамидах.

На рис. 4, а приведены фрагменты ИК-спектров сетчатого полимера ДГЭР – МФДА (1 : 1) в области колебаний ν_{CH} и ν_{OH} , измеренные при различных температурах. Из спектров видно, что «центр тяжести» полосы ν_{OH} смещается с ростом температуры в высокочастотную область, однако практически все группы OH полимера остаются связанными в ассоциаты с Н-связью вплоть до 200°. Даже при высоких температурах доля свободных групп OH ($\nu_{\text{OH}}^{\text{св}}=3630 \text{ см}^{-1}$) не превышает 3–4% от общего количества этих групп в образце.

Однако общее высокочастотное смещение сложной полосы ν_{OH} в спектре указывает на уменьшение в полимере относительного количества наиболее сильных ассоциатов типа OH...OH. Это отчетливо видно из снижения интегральной интенсивности полосы $\nu=3400 \text{ см}^{-1}$ (заштрихованная площадь на рис. 4, а). В то же время в полимере с ростом температуры растет доля слабых ассоциатов с Н-связью (типов $-\text{OH} \dots \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{OH} \dots \text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$), что следует из роста интегральной интенсивности полосы $\nu=3500 \text{ см}^{-1}$. Такое перераспределение Н-связей в полимере приводит к понижению их средней энергии на 15%.

Однако доля наиболее сильных Н-связей в образце меняется с увеличением температуры монотонно, не проявляя никаких изломов в области температуры стеклования. На рис. 4, б приведено изменение относительной интегральной интенсивности полосы $\nu=3400 \text{ см}^{-1}$ (ассоциаты OH...OH) с ростом температуры. При различных температурах были

измерены относительные интегральные интенсивности $(S_{3400}/S_{2930})_T^2$, которые затем относили к этой же величине, измеренной при комнатной температуре $(S_{3400}/S_{2930})_{25^\circ}$. Отсутствие скачка на температурной зависимости величины $x = (S_{3400}/S_{2930})_T$: $(S_{3400}/S_{2930})_{25^\circ}$ в области T_c^{\max} свидетельствует о том, что ослабление межмолекулярных взаимодействий типа Н-связей не является основным процессом, определяющим размягчение полимера при T_c^{\max} . Причины, объясняющие отсутствие заметного вклада Н-связей в процесс стеклования сеток, будут рассмотрены ниже.

T_c^{\max} конформации и гибкость межузельных цепей сеток. При нагревании стеклообразных полимеров в области температур перехода в каучукоподобное³ состояние обычно появляются скачки в величинах первых производных термодинамических функций по температуре, т. е. в величинах таких свойств, как теплоемкость, коэффициенты линейного и объемного расширения и т. д. [11].

Существование таких скачков при нагревании обусловлено повышением в полимере доли высокоэнергетических состояний. Эти состояния можно эквивалентно описать либо через появление в полимерных цепях высокоэнергетических конформаций [16], либо в рамках дырочной модели через образование новых «дырок» [17].

Представляло интерес выяснить, как связаны конформации межузельных цепей рассматриваемых в настоящей работе густосшитых эпоксиаминных сеток с процессами размягчения и застекловывания, какие поворотные изомеры появляются при нагревании или «замораживаются» при охлаждении в межузельных цепях этих полимеров, а также какова скорость таких конформационных переходов выше и ниже T_c^{\max} .

Для этой цели использовали метод ИК-спектроскопии. Хорошо известно, что появление новых конформеров в молекулах органических соединений и полимеров часто удается обнаружить по появлению новых полос в спектре. Исследовали следующие модельные соединения: ДГЭР в кристаллическом состоянии, в расплаве (выше $T_{pl}=42^\circ$) и в растворе в CCl_4 ; продукт присоединения глицидилового эфира к анилину ФГЭА также в кристаллическом состоянии, в расплаве (выше $T_{pl}=61^\circ$) и в растворе в CCl_4 ; модельный линейный полимер, представляющий собой продукт конденсации ДГЭР с анилином при степени поликонденсации ~80, находящийся в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях; сетчатый полимер на основе ДГЭР – МФДА (1 : 1), находящийся в стеклообразном и в каучукоподобном состояниях.

Изучение ИК-спектров эпоксиаминных сеток и некоторых модельных соединений показало, что реально наблюдаемые спектральные изменения позволяют следить за конформационными переходами в алифатической части межузельных цепей изучаемых объектов. Анализ литературных данных показывает, что в первую очередь следует ожидать характерных изменений в ИК-спектрах в области валентных колебаний ν_{COC} , ножничных колебаний δ и веерных колебаний γ_w групп CH_2 .

Сравнение спектров ДГЭР и ФГЭА в кристаллическом состоянии, в расплаве и растворе сразу же позволяет выделить конформационно-чувствительные полосы. Такие полосы приведены в табл. 1.

² Полосы ν_{CH_2} (2930 или 2870 cm^{-1}) выбраны в качестве внутреннего стандарта, учитывающего температурные изменения интенсивностей полос в спектре, не связанные со структурными перестройками в полимере.

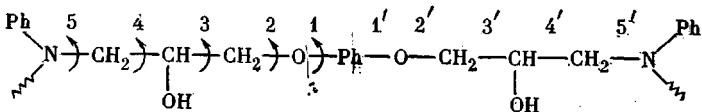
³ Для густосшитых полимеров, к которым относятся объекты исследования настоящей работы, термин «высокоэластичное состояние» неприменим, поскольку эти объекты в принципе не способны к большим обратимым деформациям. Однако при температурах $T > T_c^{\max}$ для всех рассматриваемых в работе сеток характерен энтропийный механизм упругости [15], т. е. с точки зрения физики конформационных перестроек эти полимеры являются каучуками.

Таблица 1

Конформационно-чувствительные полосы в спектре модельных соединений

Модельное соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$		Интенсивность полосы при переходе кристалл — расплав	Тип колебания	Конформация	Вращение вокруг связей
	кристалл	расплав (раствор)				
ДГЭР	1189	1191	Убывает	$\nu(\text{Cap}-\text{O})$	T	1
	1157	1157	Возрастает	$\nu(\text{Cap}-\text{O})$	C, G	1
	1471	1471	»	$\delta(\text{CH}_2)$	T	2-5
	1456	1458	Убывает	$\delta(\text{CH}_2)$		2-5
	1388	1388	Возрастает	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	T	2-5
	1361	1365	Убывает	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	G	2-5
	1048/1038	1046	»	$\nu(\text{Cap}-\text{O})$	T	2
	—	1025	Возрастает	$\nu(\text{Cap}-\text{O})$	G	2

Конформационное поведение межузельных цепочек в сетке описывается десятью углами внутреннего вращения $\varphi_1 \dots \varphi_5$ и $\varphi'_1 \dots \varphi'_5$.



Однако вследствие симметрии системы, со спектральной точки зрения, углы φ_i и φ'_i эквивалентны.

Приведенные результаты позволяют выделить полосы «неустойчивых» изомеров, т. е. изомеров, которыми обогащается алифатическая цепочка при переходе модельных соединений из кристаллического в аморфное состояние. Такими являются полосы, интенсивность которых возрастает при плавлении.

При плавлении ФГЭА конформационный состав алифатических цепочек существенно обогащается неустойчивыми изомерами. Изменения относительных интенсивностей полос, принадлежащих устойчивым и неустойчивым изомерам, показывают, что относительное содержание «некристаллических» конформеров в расплаве растет на ~40–50%. То же самое происходит при плавлении ДГЭР.

Поведение конформационно-чувствительных полос (табл. 1) позволило проанализировать изменения конформационного состава алифатических цепочек при переходе от линейного к сетчатому полимеру. Фрагменты ИК-спектров линейного полимера и сетки, содержащие такие полосы, практически идентичны. Количественные измерения относительного содержания различных конформеров в линейном полимере и сетке проводили методом вычитания соответствующих фрагментов фурье-ИК-спектра (спектрометр FTS-15c «Диджилаб»). Из разностных спектров следует, что изменение конформационного состава по связям 1, 3 и 4 алифатических цепей при переходе линейный полимер — сетка не превышает 3%.

Полученные результаты позволяют сделать важное заключение о том, что образование химических спивок в исследуемых системах практически не сказывается на конформационном состоянии алифатических цепочек сетки.

Однако вышеупомянутые результаты свидетельствуют лишь о том, что термодинамическая гибкость рассматриваемых алифатических цепочек остается неизменной и высокой при образовании густой химической сетки. С точки зрения механизма стеклования, гораздо важнее знать, что происходит с кинетической гибкостью этих цепей при высокой концентрации химических спивок в полимере.

Известно [18], что средние времена движений химических спивок в полимерных системах несколько увеличиваются по сравнению с временами движений тех же фрагментов, включенных в линейную цепь.

Таблица 2

**Относительные оптические плотности конформационно-чувствительных полос
в ИК-спектрах эпоксиаминных систем (25°)**

Полосы	Низкомолекулярные соединения		Линейный полимер ДГЭР — анилин (1 : 1)	ДГЭР — МФДА (1 : 1)		
	кристалл	расплав		нетермообработанный	после отжига	после закалки
$\frac{D_{1189}}{D_{1180}}$ ±0,015	ДГЭР 1,54	1,03	0,99	1,02	1,02	1,01
$\frac{D_{1471}}{D_{1458}}$ ±0,004	ФГЭА 0,62	0,90	0,67	0,69	0,69	0,69

Если кинетическая гибкость алифатических цепочек заметно изменяется при «введении» их в густую сетку, то можно ожидать «замораживания» некоторого количества «малоустойчивых» конформеров при быстром охлаждении полимера от температур $T > T_c^{\max}$. С появлением таких состояний и связано некоторое увеличение удельного объема, энталпии и теплоемкости стеклообразного состояния.

Для исследований кинетической гибкости алифатических цепочек мы сравнивали их конформационный состав в образцах, охлажденных от $T \approx T_c^{\max} + 30^\circ$ с существенно различными скоростями. Хорошо известно, что проведение операций типа «отжиг — закалка» для исследуемых в настоящей работе систем приводит к заметным изменениям их макроскопических свойств [19, 20].

В табл. 2 приведены соотношения оптических плотностей некоторых полос, соответствующих устойчивым и неустойчивым конформерам, для всех исследуемых соединений в различных агрегатных (фазовых) состояниях.

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что отношения оптических плотностей соответствующих пар полос (и концентраций устойчивых и неустойчивых изомеров) не зависят от термической предыстории сетчатого полимера и совпадают при отжиге и закалке.

Тщательный количественный анализ изменений относительных интенсивностей полос (в фурье-ИК-спектрах) в образцах сеток и линейного полимера, быстро (закалка) и медленно (отжиг) охлажденных от высоких температур, показал, что конформационный состав алифатических цепочек остается постоянным с точностью $\leq 1\%$.

Это значит, что конформационный состав алифатических цепочек исследуемых сеток не замораживается при T_c^{\max} в данных условиях охлаждения. Эти цепочки остаются практически весьма подвижными в полимерном стекле. Их подвижность настолько велика, что допускает одинаковый конформационный набор в рассматриваемых алифатических цепочках (а следовательно, и их упаковку) в стекле независимо от метода получения (термической предыстории) этого стекла. Подвижность этих цепочек не зависит также от того, находятся ли они в густосшитом или в линейном полимере.

Полученный результат хорошо совпадает с проведенными ранее изменениями локальной молекулярной подвижности в эпоксиаминных сетках [21]. Оказалось, что в области низких температур (-160 — -70° при $v_{\alpha\phi} = -10^{-1}$ — -10^{-3} с $^{-1}$) в таких сетках размораживаются различные формы молекулярных движений и, частности такой вид движений, как движение во фрагменте $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ типа «коленчатый вал». Результаты изучения молекулярной подвижности также свидетельствуют о том,

что алифатические фрагменты межузельных цепей стеклообразной сетки движутся в интервале температур $T_b < T < T_c^{\max}$ практически свободно. Температуры переходов, измеренные методами ТСД и радиотермолюминесценции и относящиеся к локальным формам молекулярной подвижности [21, 22], также оказались одинаковыми для сетки, модельного линейного полимера и низкомолекулярных соединений. Этот результат свидетельствует о том, что активационные параметры локальных движений остаются постоянными во всех системах, что также подтверждает выше приведенные заключения.

В связи с этим становится понятно, почему водородные связи, вопреки ожиданиям, не вносят заметного вклада в макроскопические механические свойства и теплостойкость исследуемых сеток. Особенностью химического строения эпоксиаминных полимеров является гораздо большее содержание в них акцепторов (атомы $-O-$, N, группы $Ph-OH$), чем доноров (группы $-OH$) протонов. В связи с этим, если в системе возможен быстрый обмен между группой OH и различными акцепторами протона, то сетка H-связей при нагревании не разрушается и энергия H-связей в среднем в системе остается почти неизменной при любых кинетических перестройках внутри стеклообразного полимера. Естественно, что способность к такому обмену определяется подвижностью соответствующих фрагментов в полимерном стекле. Образующие H-связи группы OH присоединены к очень гибкому даже в стеклообразном полимере фрагменту, что и объясняет отсутствие заметного влияния H-связей на T_c^{\max} и модуль Юнга. По-видимому, можно ожидать вклад H-связей в макроскопические свойства сеток лишь при температурах ниже T_b (-70° при $\nu_{\text{eff}} \approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$), поскольку лишь тогда молекулярные движения, разрешающие быстрые перестройки H-связей в полимере, окажутся замороженными.

Практическое повышение теплостойкости эпоксидных полимеров за счет H-связей возможно, но лишь в том случае, если группы, способные к образованию таких связей (например, группы OH), химически присоединены к фрагментам, движения которых размораживаются в области T_c^{\max} этих полимеров. Что это за группы и движения, будет рассмотрено в следующем разделе.

T_c^{\max} и строение химических узлов эпоксиаминных сеток. Приведенные выше результаты несомненно свидетельствуют о том, что в изучаемых сетках имеются довольно значительные по протяженности фрагменты — алифатические цепи, движения которых практически свободны даже в стеклообразном полимере. Что же тогда обеспечивает довольно высокую механическую жесткость этих полимеров в стеклообразном состоянии и высокие T_c^{\max} ?

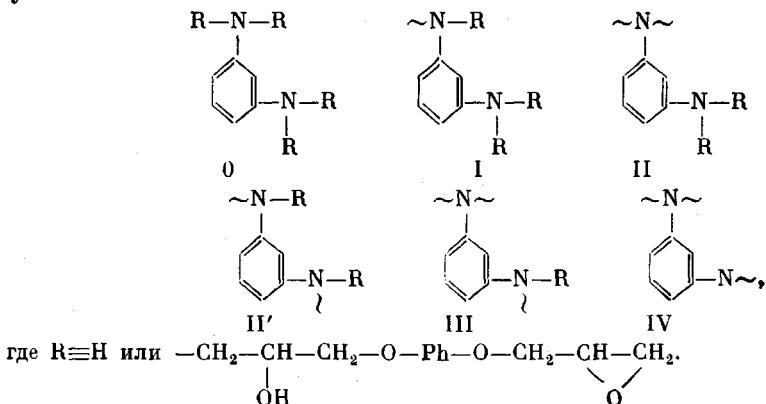
Логика экспериментальных результатов приводит к заключению, что это связано главным образом с межмолекулярными взаимодействиями и упаковкой ароматических ядер, имеющихся в химической структуре рассматриваемых полимеров. Эта ситуация до некоторой степени аналогична таковой в некоторых полииамидах. Так, весьма гибкие в растворе молекулы некоторых полиимидов при переходе в стеклообразное состояние образуют высокотеплостойкие полимеры. В этом случае свойства стеклообразных полиимидов обусловлены хорошей взаимной упаковкой ароматических фрагментов [23].

По-видимому, оптимальное сочетание гибких и жестких фрагментов в химической структуре полимера должно приводить к высокоплотным, а значит, механически жестким и теплостойким структурам полимерных стекол, поскольку наличие гибких фрагментов не препятствует и даже способствует хорошей взаимной упаковке ароматических ядер. Отсутствие гибких элементов структуры (жесткие цепочки) может привести в случае невысокой симметрии цепи к их рыхлой упаковке в стекле.

В изучаемых в настоящей работе эпоксидных сетках имеются различные типы ароматических фрагментов. Поскольку содержание ароматических фрагментов, входящих в диглицидиловые эфиры, однозначно связано с составом исходной смеси, т. е. изменение относительной доли таких фрагментов с составом не может идти симбатно кривой T_c^{\max} — состав

(рис. 2), становится ясным, что фактором, связывающим T_c^{\max} с химической структурой сетки, является концентрация фрагментов ароматического диамина, который в данном случае оказывается химическим узлом сетки.

В результате статистического характера процесса полиприсоединения в отверженном полимере могут существовать химически различные типы узлов



Цифры 0 — IV, обозначающие номера узлов различного типа, отражают также количество химических связей данного узла с полимерной сеткой. Так, узел IV связан с сеткой всеми четырьмя возможными функциональностями (четырехсвязанный сеточный узел), III — тремя, 0 — молекула исходного амина и т. д.

Ясно, что подвижность узлов разных типов может быть различной, и поэтому мы следили за содержанием всех узлов как по ходу реакции отверждения, так и в полностью отверженных полимерах разного состава. Для этой цели мы моделировали на ЭВМ кинетику реакции диэпоксид — диамины на трехмерной решетке методом Монте-Карло по схеме, разработанной в работе [5], с той лишь разницей, что нас интересовала не топология образующейся сетки, а концентрация непрореагировавших фрагментов всех типов.

При разных составах исходных смесей реакцию доводили до топологического предела, и затем ЭВМ подсчитывала содержание узлов всех типов.

Ранее было показано, что такой путь моделирования очень хорошо описывает реальную кинетику образования сетки [5]. Это позволяет считать, что вычисленные концентрации фрагментов, в особенности их доли, близко соответствуют таковым в реальном процессе отверждения.

На рис. 5 приведены расчетные кривые содержания узлов различных типов для каждой исходной смеси на основе ДГЭР — МФДА при проведении реакции отверждения в смеси каждого состава до топологического предела. Номер каждой кривой соответствует номеру узла (IV — четырехсвязанные сеточные узлы, III — трехсвязанные и т. д.). На этом же рисунке приведена экспериментальная кривая T_c^{\max} — состав сетки ДГЭР — МФДА.

Из рис. 5 видно, что только расчетная кривая для узлов IV соответствует экспериментальным результатам, воспроизводя даже такую особенность экспериментальной кривой, как более быстрый спад T_c^{\max} в сторо-

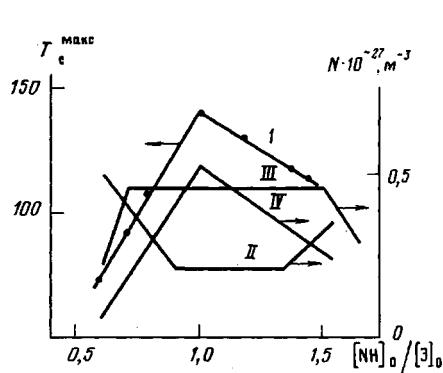


Рис. 5

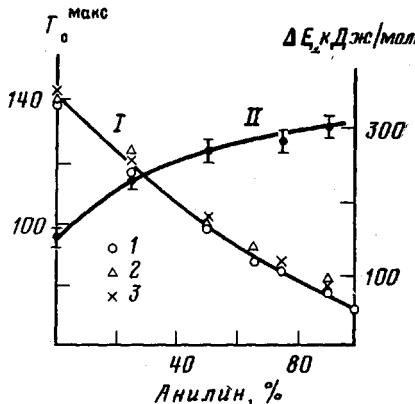


Рис. 6

Рис. 5. Расчетные значения концентрации N четырехсвязанных (IV), трехсвязанных (III), двухсвязанных (II) узлов сетки на основе ДГЭР – МФДА в зависимости от соотношения реагентов в исходной смеси в сопоставлении с экспериментальной зависимостью $T_c^{\text{макс}}$ – состав для сетки ДГЭР – МФДА (1)

Рис. 6. Зависимости $T_c^{\text{макс}}$ (I) и энергии активации ΔE α -перехода (II) системы ДГЭР – МФДА – анилин ($[\text{NH}]_0/[\mathcal{E}]_0 = 1$) от содержания анилина. Значения $T_c^{\text{макс}}$ определены методами ДСК (1) и ТСД (2) и методом динамических механических потерь при частоте 10 Гц (3)

ну сеток с избытком молекул диэпоксида в исходной смеси. Кривые содержания узлов других типов довольно трудно совместить с экспериментальной кривой.

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что $T_c^{\text{макс}}$ определяется главным образом содержанием четырехсвязанных сеточных узлов (узлы IV), а молекулярные движения фрагментов других типов не вносят существенного вклада в формирование стеклообразного состояния рассматриваемых объектов.

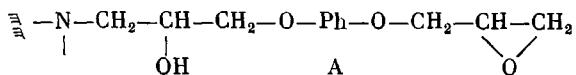
Возникает вопрос, почему именно четырехсвязанные сеточные узлы определяют $T_c^{\text{макс}}$. Можно представить два фактора, которые накладывают наиболее существенные ограничения на подвижность химических узлов сетки: во-первых, это ограничение подвижности, обусловленное образованием большого числа химических связей узел – сетка (т. е. четырехсвязанный узел движется медленнее (в среднем), чем трехсвязанный, трехсвязанный медленнее двухсвязанного и т. д.); во-вторых, наилучшая упаковка в полимерном стекле фрагментов, содержащих четырехсвязанные сеточные узлы. Первая из двух причин действует и в каучукоподобном состоянии полимера, вторая же относится только к особенностям структуры стекла. По-видимому, на самом деле играют роль оба фактора, и разделение их в настоящий момент вряд ли возможно. Следует лишь учесть, что проведенные недавно расчеты [18] показывают, что средние времена движений химических шивок отличаются от времен движений линейной цепи весьма незначительно, всего лишь в 2–3 раза. С другой стороны, физические причины, позволяющие химическому узлу (в данном случае молекуле тетрасвязанного с сеткой амина) лучше упаковываться в полимерном стекле, также не совсем ясны.

В заключение этого раздела приведем экспериментальный результат, который снова подтверждает, что межузельные алифатические цепи, а также алифатическая часть непрореагировавших эпоксидных «концов» сетки практически не влияют на положение $T_c^{\text{макс}}$ сетки данного состава.

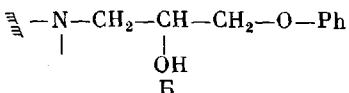
В рассматриваемых сетках при составах, не сильно отличающихся от стехиометрического, всегда имеются «свободные концы», несущие непро-

реагировавшие эпоксигруппы. Если поведение исследуемых нами сеток при размягчении определяется лишь взаимодействиями и взаимной упаковкой ароматических фрагментов структуры и нечувствительно к алифатическим цепочкам, то замена непрореагировавших «эпоксидных концов» в сетке на фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) не должна сказываться на положении T_c^{\max} .

Другими словами, это значит, что замена фрагментов типа



в сетке на фрагменты типа



при прочих равных условиях, должна привести к полимерам с одинаковыми T_c^{\max} . Сетки, содержащие фрагменты типа Б, легко получить, заменив в отверждаемых смесях с $[\text{NH}]_0/[\text{Э}]_0 < 1$ некоторое количество избыточного ДГЭР на молекулы ФГЭ, сохраняя при этом нужное соотношение функциональных эпоксидных и аминных групп постоянным. Последнее позволяет получать сетки с неизмененным содержанием тетрафункциональных узлов, которые отличаются лишь соотношением фрагментов А и Б.

Данные о T_c^{\max} таких сеток приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что замена избыточного ДГЭР в исходной системе на ФГЭ не вносит сколько-нибудь заметного вклада в T_c^{\max} . Этот результат подтверждает гипотезу об определяющей роли взаимодействий ароматических ядер в процессе размягчения исследуемых полимеров.

Характер процессов размягчения в рассматриваемых сетках отличается от известных в литературе для сетчатых стекол [3] и стекол, построенных из линейных макромолекул [1, 2].

Так, принято считать [3], что увеличение густоты сшивок должно приводить и приводит к существенному расширению области перехода из стеклообразного в каучукоподобное состояние.

Однако из результатов, полученных в настоящей работе, видно, что это не так, несмотря на высокую концентрацию химических сшивок в единице объема исследуемых полимеров. Для всех объектов исследования настоящей работы мы наблюдали очень узкие (по шкале температур) переходы, часто с хорошей разрешенной «тонкой» структурой. Это характерно для всех методов измерения T_c^{\max} , использованных в работе.

Эти результаты прямо указывают на большую «однородность» перехода в области T_c^{\max} , т. е. более узкое распределение по временам релаксации перестраивающихся сегментов.

На рис. 6 приведены температурные коэффициенты (в аррениусовском приближении) для переходов через T_c^{\max} для эпоксиаминных сеток с разной концентрацией химических сшивок.

Доля химических сшивок в изучаемых объектах варьировали следующим образом: в исходную систему, содержащую известное количество ДГЭР, добавляли смесь МФДА и анилина⁴, так чтобы мольное соотношение эпоксидных и аминных групп в полимере все время оставалось стехиометрическим.

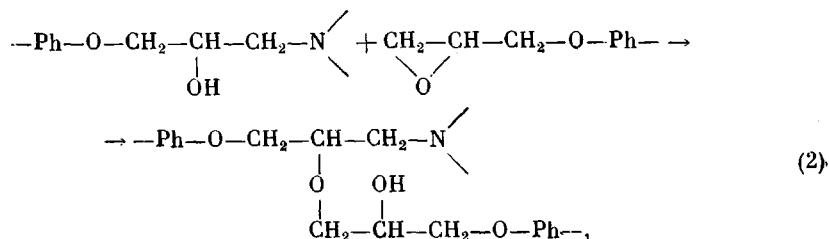
Поскольку анилин является лишь бифункциональным реагентом, то в реакции отверждения в этом случае образуются лишь линейные полимеры. Изменение соотношения МФДА:анилин в исходной смеси приводит после отверждения к сеткам с разной средней объемной концентрацией химических узлов.

⁴ Кинетические измерения показали, что константы скоростей реакции эпоксид-амин практически одинаковы для МФДА и анилина.

Температурные коэффициенты (энергия активации ΔE на рис. 6) определяли по начальному подъему тока ТСД в переходе [21] через T_c^{\max} , т. е. достаточно далеко от T_c^{\max} . Из рис. 6 видно, что для линейного полимера (100% анилина) характерны высокие величины ΔE , ~300 кДж/моль. Эти значения типичны для линейных полимеров [1, 23]. Для сетки (100% МФДА) $\Delta E \approx 130$ кДж/моль. Это указывает, по-видимому, на меньший размер сегментов, размеживающихся при T_c^{\max} в сетках.

Этот результат означает, что низкие значения T_c^{\max} линейных эпоксиаминных полимеров по сравнению с сетками обусловлены энтропийной составляющей перехода, т. е. наблюдается своего рода «компенсационный эффект». Физические причины такого поведения пока не ясны.

Значения T_c^{\max} и вторичные реакции в эпоксиаминных сетках. Хорошо известно, что при определенных условиях (в частности, при повышенных температурах) в эпоксидных системах могут протекать так называемые «вторичные» реакции [6]. К «вторичным» реакциям принято в первую очередь относить реакцию



которая, очевидно, приводит к повышению степени связности сеток. Можно ожидать, что протекание такого процесса приведет к изменению T_c^{\max} . На это прямо указывают результаты, приведенные на рис. 7. При этом характерно, что форма кривой для сеток, полученных при взаимодействии ДГЭР с 2,5-диаминоиридином (ДАП), отличается от типичной формы, наблюдавшейся для других исследованных сеток.

Ранее было показано [24], что атом третичного амина в молекуле ДАП является инициатором реакции полимеризации эпоксидов и присоединения их по гидроксильным группам. Это означает, что в сетках на основе ДГЭР – ДАП реакция типа (2) идет параллельно основной реакции отверждения, и сетки с большими избытками эпоксидных групп в исходной смеси ($[\text{NH}_4]_0/[\mathcal{E}]_0 < 1$) на самом деле имеют повышенную степень связности (что эквивалентно большим степеням конверсии по эпоксидным группам) по сравнению с сетками на основе МФДА. Именно это обстоятельство и приводит, по-видимому, к систематическому росту T_c^{\max} системы ДГЭР – ДАП с уменьшением $[\text{NH}]_0/[\mathcal{E}]_0$ в исходной смеси. Если это так, то длительное высокотемпературное прогревание сеток на основе ДГЭР – МФДА должно приводить к росту их T_c^{\max} . На рис. 7 приведены такие результаты. Отверженную до топологического предела по реакции (1) сетку состава $[\text{NH}]_0/[\mathcal{E}]_0 = 0,7$ прогревали затем в течение 1 или 4 ч при 170°. Из рис. 7 видно, что T_c^{\max} достигает при этом значений соответственно 125 и 135° (точки A и B на рис. 7). В то же время аналогичный изотермический отжиг образцов стехиометрического состава изменяет T_c^{\max} лишь на 2–4° (точка C), а отжиг образцов с избытком

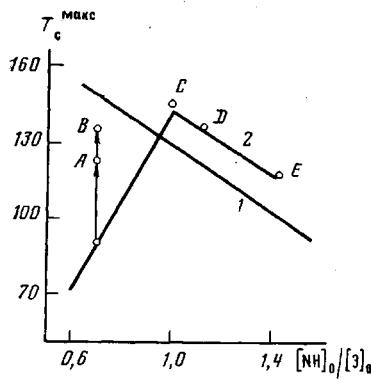


Рис. 7

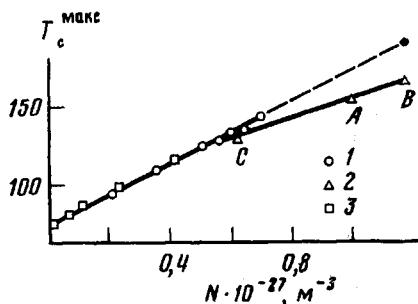


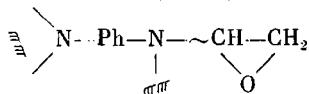
Рис. 8

Рис. 7. Зависимость T_c^{max} от состава сеток на основе ДГЭР – ДАП (1) и ДГЭР – МФДА (2). Влияние высокотемпературного прогрева при 170° на значения T_c^{max} для сеток на основе ДГЭР – МФДА различного состава: в течение 1 (A) или 4 ч (B, C, D, E)

Рис. 8. Экспериментальные значения T_c^{max} в зависимости от концентрации четырехсвязанных (IV) сеточных узлов в полимерах ДГЭР – МФДА (1, 2) и ДГЭР – МФДА – анилин (3) различных составов. Теоретический предел T_c^{max} (4). Буквы у точек соответствуют аналогичным обозначениям на рис. 7

амина не приводит к изменениям T_c^{max} (точки D, E). Эти результаты свидетельствуют о том, что за повышение T_c^{max} ответственна реакция избыточных эпоксигрупп, имеющихся в системе.

Если справедливо утверждение о том, что положение T_c^{max} в исследуемых полимерах определяется концентрацией четырехсвязанных сеточных узлов, то необходимо выяснить, как это выполняется для сеток, подвергнутых высокотемпературной обработке. Совершенно очевидно, что при отверждении нестехиометрических смесей доля тетрасвязанных узлов падает за счет преимущественного образования фрагментов типа



или изображенных выше фрагментов типа II и III. Однако при последующем вступлении непрореагировавших эпоксидных групп во «вторичную» реакцию (2), число сеточных узлов (типа IV) должно возрастать и приводить к повышению T_c^{max} .

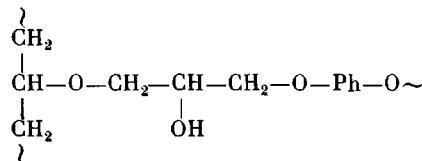
Упоминавшийся ранее статистический расчет процесса отверждения дает полную информацию о содержании свободных эпоксидных групп и узлов всех типов в изучаемых сетках любого состава. Это позволяет рассчитать предельно возможное количество четырехсвязанных сеточных узлов, которые могут образоваться после высокотемпературной обработки полимера каждого состава.

На рис. 8 приведена зависимость T_c^{max} (экспериментальные точки) от расчетной концентрации четырехсвязанных сеточных узлов в полимерах всех исследованных нами типов. Видно, что в пределах концентраций таких узлов от 0 до $0,7 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ эта зависимость линейна, что еще раз подтверждает справедливость гипотезы о связи T_c^{max} с количеством четырехсвязанных сеточных узлов в системе. Экстраполяция прямой, проходящей

через экспериментальные точки в область высокого содержания узлов (штриховая линия), дает теоретический предел повышения T_c^{\max} за счет протекания «вторичной» реакции до полного исчерпания свободных эпоксидных групп в смесях состава $[NH]_0/[E]_0 \geq 0,6$.

Однако экспериментальные точки (сплошная кривая) в области высоких концентраций четырехсвязанных узлов ($[IV] > 0,7 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$) всегда лежат несколько ниже возможного предела T_c^{\max} . Это, по-видимому, связано с двумя причинами: неполным превращением имеющихся в сетке свободных эпоксидных групп в ходе «вторичной» реакции, что приводит в итоге к меньшему содержанию в полимерах четырехсвязанных узлов по сравнению с теоретическим, и с повышенной гибкостью тетрасвязанных узлов, образующихся в результате реакции (2).

Последнее обусловлено тем, что алифатическая цепочка, образовавшаяся в результате «вторичной» реакции и связывающая ароматические ядра ДГЭР и амина, имеет повышенную длину и гибкость вследствие появления в ней дополнительной простой эфирной связи



Сейчас трудно сказать, какая из этих причин реализуется в действительности. Для выяснения этого вопроса необходимы измерения малых абсолютных концентраций остаточных эпоксидных групп в системе, которые сейчас нами проводятся.

Результаты исследования процессов стеклования в густосшитых эпоксиаминных полимерах позволяют сделать некоторые обобщающие выводы об их структуре, характере движений при T_c^{\max} и связи особенностей их структуры с некоторыми макроскопическими свойствами. Рассматриваемые полимеры при комнатной температуре являются жесткими стеклами (модуль Юнга; $E = 3,5 - 5,5 \text{ ГПа}$ для эквимольной сетки ДГЭР – МФДА) с высокими T_c^{\max} . Однако результаты изучения конформаций алифатических цепей этих сеток показали, что алифатические фрагменты практически врачаются свободно в полимерном стекле.

Это значит, что для создания жестких и теплостойких полимерных стекол не обязательно наличие макромолекул с низкой внутримолекулярной гибкостью. Теплостойкость исследуемых в настоящей работе объектов определяется взаимной упаковкой ароматических ядер и содержанием ядер с большой степенью химической связанности (таких, как четырехсвязанные молекулы амина). Гибкие алифатические цепи подстраиваются к ароматическим ядрам и всегда упаковываются достаточно хорошо. Высокая гибкость алифатических цепей, по-видимому, облегчает взаимную хорошую упаковку ядер. Если же макромолекулы, образующие стекло, имеют слишком высокую кинетическую жесткость, они могут оказаться не способными к хорошей взаимной упаковке, а значит, не могут иметь высокие модуль Юнга и теплостойкость. Такая физическая картина, по-видимому, не ограничивается эпоксидными полимерами, а имеет общий характер. Например, полиииды образуют жесткие стекла с высокими T_c^{\max} . Однако в разбавленном растворе макромолекулы ряда полииидов обладают достаточно высокой гибкостью, сравнимой с таковой у ПЭ [23]. По-видимому, оптимальное сочетание жестких и гибких фрагментов структуры является необходимым условием образования плотно упакованного стекла. Именно такая структурная особенность, по-видимому, связана с аномально вы-

сокими коэффициентами молекулярной упаковки эпоксидных сеток [20].

Ясно также, что если теплостойкость полимеров обусловлена вышеупомянутыми факторами, то важную роль должна играть стереохимия жестких ароматических фрагментов и их размер. Так, увеличение объема ароматических фрагментов в макромолекулах, например, при использовании полифункциональных соединений, содержащих конденсированные ароматические ядра, при сохранении высокой симметрии ароматических фрагментов должно привести к существенному повышению T_c^{\max} . Однако при этом следует учитывать возможное появление хрупкости при механическом нагружении такого полимера, что зачастую нежелательно. Сочетание гибких и жестких фрагментов в полимерных стеклах должно оказывать влияние на деформационное поведение таких полимеров. Так, можно думать, что под нагрузкой в первую очередь будут меняться конформации цепей в гибких фрагментах, хотя предельные значения модуля Юнга и предела текучести будут определяться упаковкой жестких фрагментов. Поэтому для решения задач получения высоко теплостойких нехрупких полимерных стекол необходимы знания о молекулярном механизме пластических деформаций, что требует дальнейших углубленных исследований.

Возникает естественный вопрос о том, насколько общим для других эпоксидных систем является вывод об определяющей роли четырехсвязанных сеточных узлов в процессе стеклования. По-видимому, такая ситуация возможна далеко не во всех случаях. В частности, если молекулы химического узла (например, диамина) содержат в своей структуре гибкие мостики, такие как $-\text{CH}_2-$ в $\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{NH}_2$ и т. п., то это обстоятельство может привести к заметному повышению относительной подвижности четырехсвязанных узлов.

Можно представить себе также эпоксиаминные полимеры, в которых большие жесткие фрагменты (типа конденсированных ароматических ядер) содержатся в эпоксидных фрагментах сетки. В этом случае можно предположить, что жесткость и теплостойкость таких полимеров будет определяться взаимной упаковкой именно этих фрагментов. Так, анализ литературных данных по T_c^{\max} полимеров, содержащих остатки бисфено-ла-А, свидетельствует о заметной роли взаимной упаковки бисфенольных фрагментов $-\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-$.

Тем не менее совершенно ясно, что в молекулярной структуре эпоксидных сетчатых полимеров всегда имеются те или иные жесткие фрагменты — «островки», взаимная упаковка которых и определяет теплостойкость этих объектов. Связывающие их алифатические цепи весьма гибки, что, по-видимому, способствует реализации наиболее эффективных межмолекулярных взаимодействий, ответственных за значения T_c^{\max} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Boyer R. F. Polymer Engng Sci., 1968, v. 8, № 3, pp. 161.
2. Roberts G. E., White E. F. T. In: The Physics of Glassy Polymers / Ed. Howard R. N. 1973, L.: Appl. Sci., 1973, p. 153.
3. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 150.
4. Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артеменко С. А., Берлин А.л. А.л. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 20, № 7, с. 554.
5. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Берлин А.л. А.л., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
6. Жорина Л. А., Кнунианц М. И., Нечволовадова Е. М., Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 811.
7. Саламатина О. Б., Винник Р. М., Артеменко С. А., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2360.
8. Privalov P. L. Macromolecules, 1980, v. 52, № 2, p. 479.
9. Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 597.

10. Williams J. A., Dilatycki N. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 7, p. 1297.
11. Rehage G., Burchard W. In: The Physics of Glassy Polymers / Ed. Howard R. N. L.: Appl. Sci., 1973, p. 54.
12. Moynihan C. T., Easteal A. J., Debolt M. A., Tucker J. J. Amer. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 1-2, p. 12.
13. Владимиро́в Л. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2104.
14. Журков С. Н., Левин Б. Я. Вестник ЛГУ, 1950, № 3, с. 45.
15. Тополкараев В. А., Павлова А. К., Старцев В. М., Берлин А.Л. А.Л., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Ошарев В. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 299.
16. Robertson R. E. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, № 10, p. 5048.
17. Kauzman W. J. Chem. Rev., 1948, v. 43, № 2, p. 219.
18. Gotlib Yu. Ya., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 602.
19. Соловьи́ева Е. С., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Андреевская Г. Д., Ениколо-пя́н Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1645.
20. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. ЖВХО им. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 272.
21. Руднев С. Н., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 248.
22. Руднев С. Н., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. В кн.: Кинетика физико-хими-ческих реакций. М.: ИХФ АН СССР, 1977, с. 102.
23. Зубков В. А., Бирштейн Т. М., Миняевская И. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1955.
24. Laird P. M., Parker R. E. J. Chem. Soc. B, 1969, N 9, p. 1062.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1981

GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND STRUCTURE OF DENSE EPOXYAMINE NETWORKS

*Salamatina O. B., Akopyan Ye. L., Rudnev S. N.,
Vladimirov L. V., Oshmyan V. G., Oleinik E. F., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The dependence of glass transition temperatures T_g^{\max} of epoxyaromatic network polymers on conditions of their preparation and chemical structure has been studied. The dependence of α_x^{\max} on the chemical composition is shown to have a maximum at $[NH]_0/[E]_0=1$. The formation of chemical crosslinks practically does not affect the conformational state of aliphatic chains of the network, i. e. near T_g^{\max} the freezing of their molecular mobility does not take place. It is shown with the aid of simulation with computer of kinetics of the reaction of diepoxide with diamine that T_g^{\max} depends mainly on the content of tetrabinded crosslinks.