

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-АМИННЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТОК**

**Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Шевченко В. Г.,
Пономаренко А. Т., Сказка В. С.**

Методами механических испытаний и фотоупругости исследованы эпоксидно-аминные молекулярные сетки, представляющие собой продукты взаимодействия диглицидилового эфира резорцина с метафенилендиамином и анилином. Определены температуры α -переходов в зависимости от среднесеточной молекулярной массы M_c . Показано, что исследованные сетки представляют собой суперпозицию структур, обладающих как положительными, так и отрицательными значениями разностей их главных поляризумест. Проведена оценка термодинамической жесткости молекулярных цепей ветвей сетки. Показано, что уменьшение полуширинны α -процесса исследованных сеток с ростом M_c , по-видимому, связано с уменьшением относительной роли мелкомасштабных релаксационных механизмов.

Один из способов получения эпоксидных полимерных сеток – реакция полиприсоединения эпоксидных олигомеров и диаминов. Изменение условий синтеза позволяет варьировать физические свойства сеток в широкой области [1].

Настоящая работа посвящена изучению равновесных и кинетических свойств таких полимеров методами механики и фотоупругости в постоянном и осциллирующем механических полях с целью установления связи между структурой полимеров и свойствами сеток.

Исследовали полимеры, полученные на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР), к которому в разных количествах добавляли метафенилендиамин (МФДА) в качестве отвердителя и анилин (АН) в качестве модификатора (режим отверждения: 60° – 24 ч, 120° – 2 ч). Мольное соотношение двух последних компонентов в полимерах представлено в таблице. В работе исследовали механические и оптические свойства полимеров, полученных в виде пленок толщиной 70–100 мкм. При изучении

**Модельные характеристики эпоксидно-аминных сетчатых полимеров и
их физические характеристики**

Полимер, №	β	K	M_c	$T^\circ\alpha$	$\varepsilon \cdot 10^9$, Па $^{-1}$
1	0	0	222	133	1,4
2	0,50	0,5	356	97	1,8
3	0,75	1,5	458	83	2,3
4	0,90	4,5	931	75	2,7

механических свойств к образцу прикладывали переменное синусоидальное напряжение σ_v частоты $v=0,1$ Гц. Амплитудное значение напряжения σ_0 составляло $5 \cdot 10^6$ Па. Определяли величину относительной деформации $\Delta l/l_0$ и сдвиг по фазе δ между деформацией и приложенным напряжением σ_v . Относительные деформации $\Delta l/l_0$ всех образцов не превышали 16 %. Кроме того, исследовали температурные зависимости коэффициента фотоупругости ε , равного отношению величины вынужденного двойного лучепреломления к напряжению ($\varepsilon = \Delta n/\sigma$, $\sigma = \text{const}$). Величину двойного лучепреломления Δn измеряли визуально с использованием компенсатора Брейса [2]. В области температур стеклования наблюдали релаксационные процессы, выражавшиеся в появления временных зависимостей коэффициента фотоупругости $\varepsilon \sim \Delta \Phi/\sigma$. Были изучены температурные зависимости коэффициента фотоупругости ε_v при приложении к образцам осциллирующего напряжения частоты 0,1 Гц. При изучении температурной зависимости разности фаз ϕ между двойным лучепреломлением и приложенным к образцу синусоидальным напряжением ($v=0,1$ Гц) использовали фотоэлектрическую регистрацию двойного лучепреломления [3].

Рассмотрим в качестве модели исследованных эпоксидно-аминных полимеров тетрафункциональную сетку [2], роль узлов которой играют остатки молекул МФДА. Ветвь сетки представляет собой в общем случае линейную последовательность молекул ДГЭР, соединенных бифункциональным анилином.

Обозначим молекулярную массу ДГЭР через M_d , молекулярную массу анилина через M_a , а отношение числа молекул АН в полимерной сетке к числу молекул МФДА через K . Величина K определяется содержанием β -реакционноспособных групп анилина $[NH]_{AH}$ в суммарном количестве NH-групп: $[NH]_{AH} + [NH]_{MFDA}$, где $[NH]_{MFDA}$ — количество реакционноспособных групп молекул МФДА. На каждый узел рассматриваемой сетки приходится в среднем K молекул анилина, а на одну ветвь $1/2K$. Таким

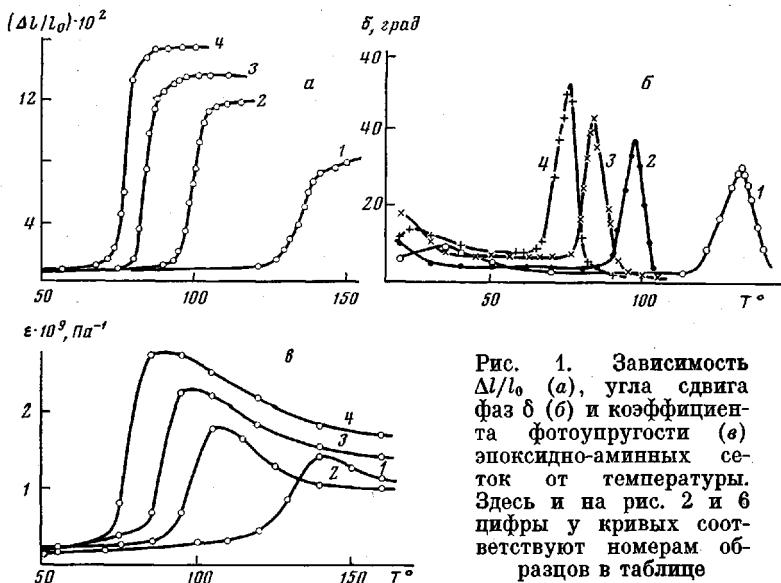


Рис. 1. Зависимость $\Delta l/l_0$ (а), угла сдвига фаз δ (б) и коэффициента фотоупругости (в) эпоксидно-аминных сеток от температуры. Здесь и на рис. 2 и 6 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

образом, ветвь сетки в среднем состоит из $1/2K$ молекул АН и $[1/2K+1]$ молекул ДГЭР. Величина среднесеточной молекулярной массы модельной сетки \bar{M}_c может быть определена так:

$$\bar{M}_c = M_d + \frac{1}{2} K(M_d + M_a) \quad (1)$$

Величины β и K и рассчитанные по формуле (1) значения \bar{M}_c исследованных полимеров приведены в таблице.

Из рис. 1, а видно, что с ростом \bar{M}_c температура стеклования уменьшается, а величина относительной деформации сетки увеличивается при одном и том же приложенном механическом напряжении. В области температур, где зависимости $\Delta l/l_0$ претерпевают резкое изменение, наблюдаются максимумы на зависимостях $\delta=f(T)$ (рис. 1, б), отражающие переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -процесс релаксации) [4]. С уменьшением параметра K область α -перехода смещается в сторону высоких температур, при этом увеличивается его полуширина и уменьшается интенсивность. Аналогичные закономерности обнаруживаются и для других полимерных сеток [1, 4].

Такая зависимость полуширины и интенсивности α -перехода от \bar{M}_c связана с тем, что с увеличением концентрации МФДА сетка становится более густой, меняется распределение кинетических единиц по потенциальным энергиям.

Уменьшение температуры α -перехода обнаруживается с ростом содержания АН в полимерных сетках и методом фотоупругости (рис. 1, в). При комнатной температуре все полимеры имеют небольшое положительное двойное лучепреломление (атомарный эффект). При повышении темпера-

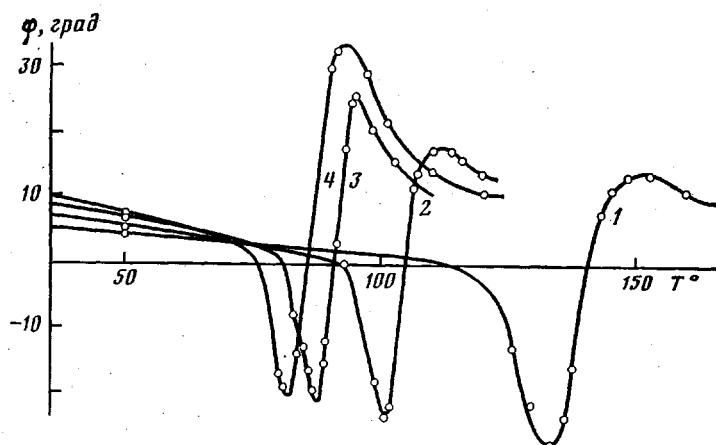


Рис. 2. Температурная зависимость угла сдвига фаз ϕ между Δn и σ

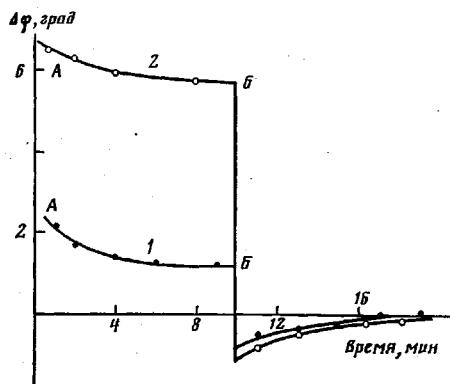


Рис. 3

Рис. 3. Временные зависимости угла поворота $\Delta\phi$ компенсатора, пропорционального величине двойного лучепреломления Δn , после включения (A) и выключения (B) механического напряжения при 146° (образец 1 (1)) и 83° (образец 4 (2))

Рис. 4. Зависимость $\frac{\Delta n}{\sigma} \frac{1}{\epsilon_\infty} = f(x)$ эпоксидно-аминных сеток. Кривая – теоретическая зависимость (формула (2))

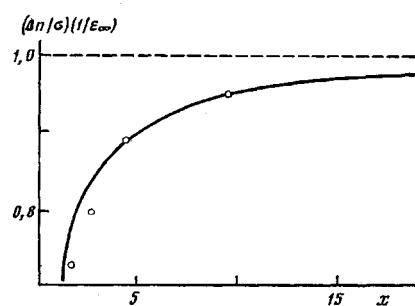


Рис. 4

туры наблюдается резкое увеличение коэффициента фотоупругости, что также соответствует переходу в высокоэластическое состояние. Температуры переходов совпадают с температурами α -процесса релаксации, определенными из зависимостей $\delta=f(T)$.

Обращают на себя внимание температурные зависимости разности фаз между двойным лучепреломлением и напряжением $\phi=f(T)$. Из рис. 2 видно, что для всех исследованных полимеров эти зависимости идентичны. При комнатной температуре для всех полимеров величина ϕ имеет небольшое положительное значение. При приближении к температуре α -процесса разность фаз становится отрицательной, затем наблюдается резкое изменение знака фазы с отрицательного на положительный. Дальнейшее нагревание приводит к монотонному уменьшению значения ϕ .

Эта ситуация, по-видимому, является типичной для полимерных сеток – систем, имеющих большой набор кинетических единиц разного размера [3, 5, 6]. Вклады кинетических единиц в зависимость $\phi=f[T]$ определяются условиями их ориентации в переменном механическом поле и оптической анизотропией. Инверсия знака фазы ϕ может быть объяснена лишь наличием в образцах разных химических структур (кинетических

единиц), обладающих положительными и отрицательными значениями разности их главных поляризуемостей [3].

Этот вывод подтверждают также временные зависимости двойного лучепреломления в области температур стеклования приложении к образцам постоянного механического напряжения. Из рис. 3 видно, что при включении нагрузки в полимерах практически мгновенно возникает положительное двойное лучепреломление, которое спадает со временем. Временной спад ε обусловлен релаксационными эффектами в структурах, характеризующихся отрицательным знаком двойного лучепреломления. При выключении нагрузки практически мгновенно исчезает положительное двойное лучепреломление, а затем уменьшается по абсолютной величине эффект, обусловленный релаксацией кинетических единиц, имеющих отрицательный знак Δb .

Зависимости $\varepsilon=f(T)$ позволяют определить коэффициент фотоупругости полимеров в высокоэластическом состоянии, равный максимальному значению ε_{\max} . Значения ε_{\max} представлены в таблице. Видно, что с уменьшением M_c ε_{\max} также уменьшается. По-видимому, это уменьшение можно объяснить проявлением негауссовых свойств исследуемых сеток [7, 8]. В соответствии с теорией фотоупругости негауссовых сеток коэффициент фотоупругости $\varepsilon=\Delta n/\sigma$ определяется соотношениями [8]

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{\sigma} = \varepsilon_{\infty} \frac{F_1(z)}{F_2(z)} \quad (2)$$

$$F_1(z) = 1 + 0,33z + 0,33z^2$$

$$F_2(z) = 1 + 0,82z + 1,02z^2 + \dots$$

$$z = \frac{2}{x} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right]; \quad x = \frac{2M_c}{M_n S}$$

Из этих уравнений следует, что для негауссовых сеток ε – функция среднесеточной молекулярной массы M_c и параметра S , характеризующего термодинамическую жесткость цепи. Величина S равна числу молекул ДГЭР, составляющих статистический сегмент ветви сетки. Графическое представление функций F_1 и F_2 в зависимости от M_c при разных S приведено в работе [8].

Величина ε_{∞} представляет собой предельное значение для гауссовой сетки [9].

$$\varepsilon_{\infty} = \lim \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – анизотропия поляризуемости сегмента, n – показатель преломления полимера (для изученных полимеров $n=1,5$); k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Из рис. 4 видно, что формула (2) хорошо описывает экспериментальную зависимость $\frac{\Delta n}{\sigma} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} = f(x)$. При этом наилучшее совпадение получается при следующем выборе параметров сетки $\varepsilon_{\infty}=3 \cdot 10^{-3}$ Па⁻¹, $S=0,9$.

Экспериментальные данные о фотоупругости позволяют провести независимую оценку термодинамической жесткости ветвей сетки. Используя значение ε_{∞} , по формуле (3) можно определить величину анизотропии поляризуемости сегмента: $(\alpha_1 - \alpha_2) = +87 \cdot 10^{-31}$ м³. Очевидно, что величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ следующим образом связана с разностью главных поляризуемостей Δb молекулы ДГЭР:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = S \left(b_1 - \frac{b_2 + b_3}{2} \right) = S \Delta b, \quad (4)$$

где b_1 – поляризуемость молекулы ДГЭР вдоль направления цепи; b_2 и b_3 – поляризуемости молекулы ДГЭР в двух взаимно перпендикулярных направлениях поперек цепи. Величину Δb ДГЭР можно оценить, используя валентно-оптическую схему [9]. Как видно из рис. 5, разность главных поляризуемостей Δb ДГЭР в первом приближении может быть представлена следующим образом:

$$\Delta b = \Delta b^{ph} + 4\Delta b^{c-o} F(\theta_1) + 4\Delta b^{c-c} F(\theta_2), \quad (5)$$

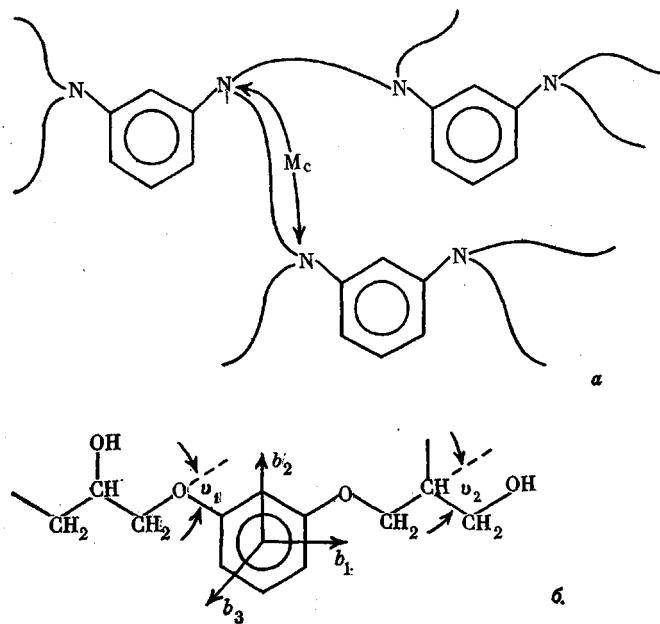


Рис. 5. Структура эпоксидно-аминных сеток (а) и химическая формула ДГЭР (б) (к расчету анизотропии поляризуемости молекулы)

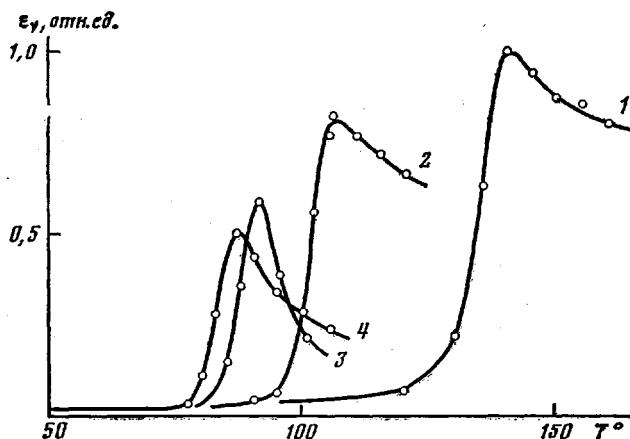


Рис. 6. Температурная зависимость относительной величины двойного лучепреломления ϵ_r , возникающего при приложении переменного механического напряжения ($v=0,1$ Гц)

где Δb^{ph} — анизотропия поляризуемости фенильного радикала, Δb^{C-O} — то же для связи C—O, Δb^{C-C} — то же для связи C—C, θ_i — значения валентных углов связей основной цепи.

$$F(\theta_i) = \frac{1}{2} \left[3 \cos^2 \left(\frac{\theta_i}{2} \right) - 1 \right]$$

Формула (5) учитывает лишь поляризуемость связей, составляющих скелет молекулы ДГЭР. Однако очевидно, что учет поляризуемости остальных связей может привести только к незначительному уменьшению анизотропии поляризуемости всей молекулы. Используя известные [10, 11] значения анизотропии поляризуемости $\Delta b^{ph}=30 \cdot 10^{-31}$ м³, $\Delta b^{C-O}=12,3 \cdot 10^{-31}$ м³, $\Delta b^{C-C}=18,6 \cdot 10^{-31}$ м³ и полагая валентные углы $\theta_1=\theta_2=60^\circ$, для оценочного значения анизотропии поляризуемости получаем максимальное значение $\Delta b \approx 100 \cdot 10^{-31}$ м³. Сравнение величин ($\alpha_1-\alpha_2$) и Δb показывает, что величина статистического сегмента ветвей

сетки исследованного эпоксидно-аминного полимера практически совпадает с геометрической длиной молекулы ДГЭР ($S \approx 1$). Следует отметить, что термодинамическая жесткость макромолекулярных цепей исследованных систем близка к жесткости цепей обычных карбоцепных полимеров [12].

Вернемся к обсуждению зависимости полуширины α -перехода от густоты сетки. Сравнение рис. 1, в и 6 показывает, что температурные зависимости коэффициентов фотоупругости, измеренных при приложении к образцам постоянного и синусоидального механического напряжения, существенно различаются. С ростом M_c исследованных полимеров величины ε , измеренные вблизи температур стеклования, возрастают, а величины ε_v при этих же условиях падают. Это обстоятельство связано с тем, что при воздействии на полимер переменного напряжения частоты v в нем реализуются главным образом лишь те допустимые элементарные движения кинетических единиц сетки, для которых времена релаксации $\tau < 1/2\pi v$ [4]. Вклад в ε_v мелкомасштабных движений с $\tau < 1/2\pi v$ заметен лишь при малых M_c . С увеличением среднесеточной молекулярной массы относительная роль мелкомасштабных движений падает, что можно трактовать как сужение релаксационного спектра. Следствием этого является уменьшение ε_v в области α -перехода и полуширины этого перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг В. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
2. Цветков В. Н., Грищенко А. Е., Воробьева Е. П. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 198.
3. Грищенко А. Е., Афонин С. Н., Попов А. Е., Сказка В. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1163.
4. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
5. Грищенко А. Н., Афонин С. Н., Артемьев В. А., Мясников Г. Д., Ковалевский А. Ф., Сказка В. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1368.
6. Read B. E. Polymer, 1964, v. 5, № 1, p. 1.
7. Pasternak R., Kuhn W. Helv. chim. acta, 1948, v. 31, № 3, S. 340.
8. Грищенко А. Е. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 836.
9. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
10. Denbigh K. G. Trans. Faraday Soc., 1940, № 233, p. 936.
11. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1981

Институт химической физики
АН СССР

STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPOXIDE-AMINE MOLECULAR NETWORKS

Grishchenko A. Ye., Ruchin A. Ye., Shevchenko V. G.,
Ponomarenko A. T., Skazka V. S.

Summary

Epoxide-amine molecular networks being the products of interaction of resorcinol diglycidyl ester with *m*-phenylenediamine and aniline have been studied by mechanical testing and photoelasticity methods. The temperatures of α -transitions as functions of network-average molecular mass M_n were determined. Networks under study were shown to be the superposition of structures having both positive and negative values of differences of their main polarizabilities. The thermodynamic rigidity of molecular chains of network branches was evaluated. The decrease of semi-width of α -process of these networks with increase of M_n was shown to be related apparently with decreasing of relative role of small-scale relaxational mechanisms.