

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУКТУАЦИОННОГО  
СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ПЛАСТИФИКАЦИИ  
ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Муравьева Н. Л., Щапов А. И., Булатов В. В.,  
Олейник Э. Ф., Черняковский Ф. П.

Наблюдали улучшение механических характеристик образцов эпоксиаминных полимеров при введении небольших количеств пластификатора. Это явление, известное как «антипластификация», рассмотрено с точки зрения модели свободного объема.

В свете «дырочной» модели аморфных полимерных стекол, рассмотренной в работе [1], распределение свободного объема по размерам полостей в значительной степени определяет свойства полимерного материала. Так, изменения механических свойств при отжиге и закалке обусловлены, в первую очередь, изменением распределения флуктуационных «дырок» по размерам. В связи с этим актуальна задача исследования перераспределения полостей свободного объема по размерам при воздействии различных факторов, в частности при пластификации полимера.

В работе [2] было предложено использовать для описания распределения свободного объема по размерам полостей в полимерах теорию Коэна — Тернбалла [3], первоначально построенную для жидкости. Вероятность  $p$  существования полости с объемом от  $V$  до  $V+dV$  дается выражением

$$p(V) = \frac{\gamma}{V_f} \exp\left(-\frac{\gamma V}{V_f}\right),$$

где коэффициент перекрытия свободных объемов  $\gamma=0,5-1$ ;  $V_f$  — свободный объем в расчете на молекулу. Параметры распределения свободного объема по размерам в работе [2] определяли с помощью низкомолекулярных зондов различного размера, наблюдая за их медленной вращательной подвижностью методом электрохромизма. Измеряемой величиной в таких экспериментах является доля так называемых «свободных» зондов  $\sigma$ , равная отношению ориентационных вкладов в электрохромизм зонда в полимере и низкомолекулярной жидкости при прочих равных условиях. Для свободных зондов справедливо соотношение  $p(V)=\alpha(V)\sigma(V)$ , где  $\alpha(V)$  — кинетический фактор, введенный для учета конечности времени наблюдения. Измерив  $\sigma(V)$  при разных  $V$ , разных объемах зондов, можно определить параметры термодинамических функций Коэна — Тернбалла, т. е. величины среднего свободного объема  $V_f$  в расчете на кинетический фрагмент полимера с точностью до величины  $\gamma$ . При этом принимается, что свободу вращательной подвижности в полимере получает такой же по размеру фрагмент, как зонд. Можно таким образом оценить размер среднего кинетического фрагмента полимера, контролирующего подвижность зонда.

В настоящей работе исследовали пластифицированные дибутилфталатом (ДБФ) густосшитые эпоксиаминные полимеры на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и *m*-фенилендиамина (МФДА), взятых в стехиометрическом соотношении. ДБФ вносили в расплав окрашенной красителем-зондом ДГЭР, добавляли МФДА, перемешивали ~10 мин при 333 К, а затем отверждали по ступенчатому режиму 333—353—373—393 К, по 2 ч при каждой из температур. Глубина отверждения, которую контролировали калориметрически и по ИК-спектрам, во всех образцах была

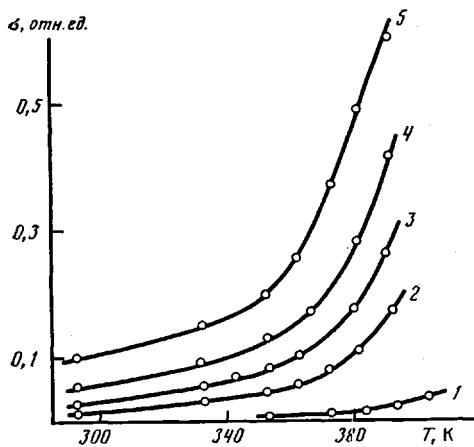


Рис. 1

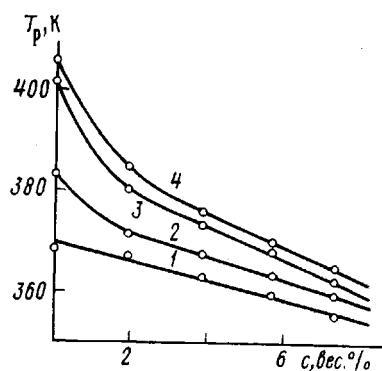
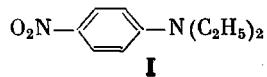


Рис. 2

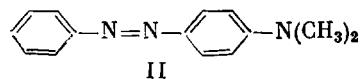
Рис. 1. Температурные зависимости доли свободных молекул зонда II в образцах с различным содержанием пластификатора. 1 – 0 вес.%,  $T_c \approx 414$  К; 2 – 1,96 вес.%,  $T_c \approx 407$  К; 3 – 3,84 вес.%,  $T_c \approx 401$  К; 4 – 5,67 вес.%,  $T_c \approx 387$ ; 5 – 7,40 вес.%,  $T_c \approx 391$  К

Рис. 2. Зависимости температуры размораживания вращения зондов I–IV от концентрации пластификатора  $c$

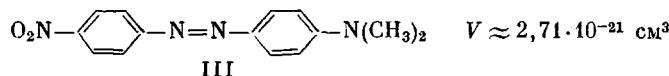
одинакова и составляла 90–95%. В качестве зондов были использованы молекулы



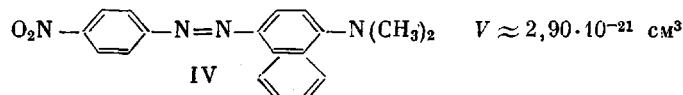
$$V \approx 7,75 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$



$$V \approx 2,18 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$$



$$V \approx 2,71 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$$



$$V \approx 2,90 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$$

Здесь  $V$  – сферический объем с диаметром, равным длине зонда, [2]. Концентрация зондов во всех образцах составляла  $\sim 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Методики приготовления образцов для записи электрохромизма, измерения электрохромизма и определения  $\sigma(V)$  подробно описаны в работах [2, 4]. Температуры стеклования образцов определяли методом ДСК (Du Pont-910), механические характеристики получали на приборах «Du Pont-981» и «Instron-1196». Исследовали образцы с различным содержанием ДБФ в области совместимости полимера с пластификатором.

На рис. 1 представлены температурные зависимости доли свободных зондов II в полимере с различным содержанием пластификатора. Аналогичные зависимости были получены и для других зондов. Видно, что введение ДБФ значительно увеличивает интенсивность молекулярных движений и, соответственно,  $\sigma(V)$ . Температура стеклования исследуемых образцов при этом понижается (рис. 1). Если проследить за изменением температуры размораживания вращения зондов  $T_p$  с изменением содержания пластификатора, видно (рис. 2), что введение 3,84 вес.% ДБФ, понижает  $T_p$  вращения зонда IV на 33 К, а зонда I на 8 К по сравнению с непластифицированным образцом. (Здесь  $T_p$  – температура, соответствующая резкому изменению доли свободных зондов  $\sigma$ . Эту температуру определяли по точке пересечения касательных к прямолинейным участкам кривых  $\sigma - T$ .) Таким образом, пластификатор по-разному влияет на полости разного размера. Функции распределения флюктуационного свободного объема по размерам при этом изменяются так, как показано на рис. 3. При введении ДБФ происходит перераспределение свободного объема в сторону образования полостей большего размера. Параметры функци-

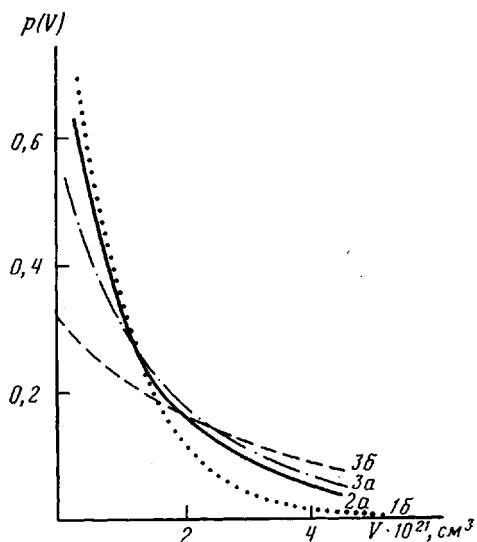


Рис. 3

Рис. 3. Вероятность образования полостей разного размера при 293 (а) и 373 K (б). Содержание пластификатора 0 (1); 3,84 (2) и 7,40 вес.% (3)

Рис. 4. Влияние содержания пластификатора с на плотность  $\rho$  образцов (а), измеренную экспериментально (1) и рассчитанную по аддитивной схеме (2), а также на динамический при  $\sim 15$  Гц (1) и статический при скорости  $\sim 5\%/\text{мин}$  (2) модули упругости  $E$  (б) при 293 K

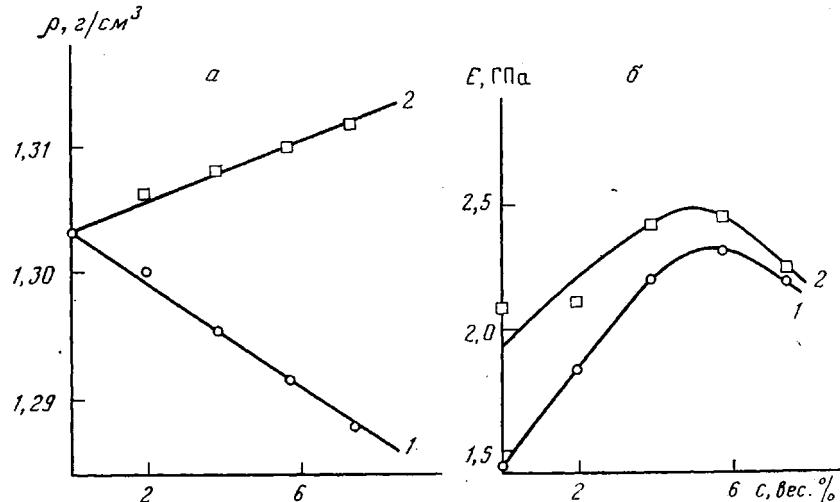


Рис. 4

ций Коэна — Тернбалла для исследованных систем при нескольких температурах, а также величины средних кинетических фрагментов приведены в таблице. Больше всего параметры распределения флюктуационного свободного объема изменяются при добавлении первой порции пластификатора.

Таким образом, введение пластификатора приводит к укрупнению свободного объема и уплотнению сетки. Этот факт подтверждается данными по измерению плотности образцов флотационным методом в смеси  $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (рис. 4, а). Плотность образцов уменьшается, но не аддитивно по отношению к количеству введенного пластификатора. Наблюдаемое отклонение можно объяснить уплотнением матрицы при локализации ДБФ в крупных полостях свободного объема.

Представляло интерес исследовать взаимосвязь перераспределения флюктуационного свободного объема с механическими характеристиками образцов. Как показывают полученные данные (рис. 4, б) добавление небольших долей пластификатора улучшает механические характеристики. Рост модуля упругости образцов и спад температуры стеклования, наблюдавшиеся в настоящей работе, согласуются с выдвинутым в работе [1] предположением о том, что большие полости в эпоксиаминных сетках связаны

**Величина среднего свободного объема ( $V_f \cdot 10^{21}$ , см<sup>3</sup>) в расчете на кинетический фрагмент полимера и средний размер этого фрагмента ( $L \cdot 10^7$ , см)**

ДБФ, вес. %	$V_f$	$L$	$V_f$	$L$	$V_f$	$L$	$V_f$	$L$
	293 К		353 К		373 К		393 К	
0	—	—	—	—	0,92	1,20	1,52	1,42
1,96	1,25	1,32	1,83	1,52	2,15	1,60	2,87	1,76
3,84	1,25	1,32	2,28	1,63	2,36	1,65	3,66	1,91
5,67	1,35	1,37	2,39	1,66	2,62	1,71	4,26	2,01
7,40	1,69	1,47	2,47	1,68	3,17	1,82	5,05	2,13

с процессом стеклования, а малые отвечают за деформационные характеристики.

Эффект улучшения механических характеристик полимеров при введении небольших количеств пластификаторов, получивший название «антипластификация», наблюдался и был изучен ранее [5, 6]. По мнению авторов работы [6], изучавших пластификацию эпоксидных полимеров, эффект антипластификации обусловлен заполнением свободного объема молекулами пластификатора, усилением межмолекулярного взаимодействия и снижением уровня молекулярной подвижности.

Полученные в настоящей работе параметры распределения свободного объема по размерам полостей в сочетании с данными физико-механических испытаний пластифицированных полимеров дают новую информацию о связи структуры и свойств полимера с точки зрения свободного объема. Перераспределение свободного объема здесь выступает в роли механизма явления антипластификации.

Авторы благодарят С. Н. Руднева и Л. В. Владимира за помощь в работе и высказанные ими ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник Э. Ф. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. 46 с.
2. Корнилов А. И., Щапов А. Н., Муравьева Н. Л., Олейник Э. Ф., Черняковский Ф. П. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 124.
3. Cohen M. H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
4. Щапов А. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 25 с.
5. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982.
6. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2293.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
23.X 1986

Институт химической физики  
АН СССР

#### REDISTRIBUTION OF FLUCTUATION FREE VOLUME DURING PLASTICIZATION OF EPOXYAMINE POLYMERS

Murav'eva N. I., Shechapov A. N., Bulatov V. V.,  
Oleinik E. F., Chernyakovskii F. P.

#### Summary

Improvement of mechanical characteristics of epoxyamine polymers samples after introducing of small amounts of a plasticizer has been observed. This phenomenon known as «antiplasticization» is discussed from the viewpoint of the free volume model.