

УДК 541.64:539.2

О ПРИРОДЕ КРУПНОМАСШТАБНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ГУСТОСЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Закиров И. Н., Иржак В. И., Ланцов В. М., Розенберг Б. А.

Предложена модель крупномасштабного движения в густосетчатых полимерах и на ее основе объяснены экспериментальные данные, полученные при исследовании эпоксидных сеток методом импульсного ЯМР.

Исследование густосетчатых эпоксидных сеток методом импульсного ЯМР [1, 2] показало, что эти системы характеризуются кинетической неоднородностью в том случае, если степень сшивания регулируется при помощи монофункциональных эпоксидных олигомеров или за счет изменения соотношения реакционноспособных групп. Эти данные позволили сделать вывод о том, что за крупномасштабное движение в густосетчатых эпоксидных полимерах ответственные узлы сетки с прилегающими к ним фрагментами [1, 3]. Однако, во-первых, такая модель не вполне удовлетворительно описывает данные по населенности протонами кинетических единиц с различной подвижностью [1, 2]. Во-вторых, с позиций данной модели трудно понять, почему система, в которой степень сшивания регулировали изменением соотношения ди- иmonoамина, т. е. все узлы сетки были однотипными, оказалась кинетически однородной [1]. Наконец, физически такая модель не увязывает крупномасштабное движение с мелкомасштабным, т. е. с движением элементарных кинетических единиц так, как это, например, получается в молекулярных моделях цепных молекул, где любое время релаксации до самого большого определяется наименьшим, характеризующим движение сегмента цепи [4].

Физически разумная модель крупномасштабного движения в сетчатых полимерах должна учитывать факт существования узлов сетки. Действительно, сшивание полимера нельзя свести просто к эффективному увеличению ММ полимера, имея ввиду не только равновесные свойства системы, но и релаксационные: так, после некоторой величины ММ полимера не влияет на его температуру стеклования, тогда как T_c сетчатого полимера приблизительно линейно растет с увеличением концентрации узлов сетки [5].

Явным образом роль узлов сетки в определении ее релаксационных свойств была учтена в модели, описанной в работе [6], и сводилась к ограничению изотропности движения сегментов цепи вследствие фиксации узлов сетки в пространстве. Анизотропия движения в этом случае уменьшается тем в большей степени, чем больше длина цепи, т. е. чем меньше концентрация узлов сетки.

По-видимому, эту же идею можно положить в основу модели крупномасштабного движения в сетчатых полимерах. Если предположить, что в густосетчатых полимерах цепи сетки достаточно малы, так что цепная природа не приводит к появлению слишком больших времен релаксации, то ограничение изотропности движения элементарных кинетических единиц (сегментов) будет определяться целиком узлами сетки, или, точнее говоря, концами цепи. Очевидно, что если цепь не присоединена к сетке, т. е. рассматривается олигомерная молекула, то ее движение сводится к вращательной диффузии [7]. Если молекула присоединена к сетке только одним концом, то узел накладывает ограничение на ее движение; ограничение возрастет, если оба конца цепи фиксированы узлами. Однако

при достаточно высокой температуре сами узлы сетки могут двигаться, причём температура размораживания движения узлов и скорость движения при данной температуре зависят от их связности [1, 3, 8]. Таким образом, степень анизотропности движения кинетических единиц ограничена медленным движением узлов сетки, увеличиваясь с увеличением их связности.

Такая модель приводит к заключению о том, что в сетках, узлы которых имеют одну и ту же функциональность, не должно существовать широкого набора времен крупномасштабного движения, хотя сама величина времени релаксации, естественно, зависит от концентрации узлов. Наоборот, в сетках, узлы которых имеют некоторое распределение по связности, должен наблюдаться спектр времен релаксации.

Именно такой результат был получен в работах [1, 2]. Спектр времен релаксации определяется набором узлов различной связности, поэтому можно провести сопоставление результатов релаксационных исследований и расчета структуры сетки. Такие попытки были сделаны в работах [1, 2], однако совпадение эксперимента и расчета не было удовлетворительным. Предлагаемая качественная модель позволяет уточнить результаты расчета. В основе сопоставления расчетных и опытных данных должно быть положено сравнение опытных концентрационных долей протонов разных фрагментов топологической структуры с учетом перархии соответствующих кинетических единиц, которая возникает из-за их разной степени связности и анизотропии вращения. Наиболее подвижны те элементы, которые содержатся в цепях, не связанных с сеткой — непрореагировавшие олигомеры, продукты первого присоединения. Следующей по подвижности структурой являются цепи, присоединенные к узлам сетки одним концом и т. д.

Расчет концентрации структурных фрагментов различного типа может быть выполнен простыми статистическими методами. Применимость такого подхода была продемонстрирована в работе [9], в которой было показано хорошее совпадение между статистически рассчитанными и хроматографически измеренными концентрациями продуктов поликонденсации вплоть до точки гелеобразования.

Такой расчет был выполнен для систем, изученных в работе [1, 2]. Состав системы характеризовался значением параметра C_m

$$C_m = \frac{[\text{ФГЭ}]}{[\text{ФГЭ}] + 2[\text{ДГР}]} = \frac{[\text{ФГЭ}]}{[\text{ФГЭ}] + 2[\text{ЭД-24}]},$$

где [ФГЭ], [ДГР], [ЭД-24] — концентрации фенилглицидилового эфира, диглицидилового эфира резорцина и диановой эпоксидной смолы соответственно.

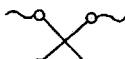
Топологическая структура характеризуется узловыми, цепными и «хвостовыми» элементами, которые обозначены буквами у, ц и х соответственно. Их связность с окружением определяется связностью (функциональностью) узлового элемента и охарактеризована цифрой, стоящей перед соответствующей буквой: 0у — нульфункциональный узловый элемент; 13ц — цепь между одно- и трехфункциональными узлами и т. д. Некоторые типы фрагментов структуры и входящие в них элементы приведены в табл. 1. Четырехфункциональные узловые элементы образуют диамет Х для системы 1, диаминопиридин для системы 2 и диаминопентан для системы 3; цепи — бифункциональный эпоксидный олигомер ЭД-24 для системы 1 и диглицидиловый эфир резорцина для систем 2 и 3; «хвосты» — ФГЭ. Структурные элементы 0у+0х, как и 11ц, составляют свободные (не соединенные с сеткой) молекулы. Элементы 1x+2x+3x+1y могут входить в золь-фракцию системы, а могут принадлежать «хвостовым» фрагментам сетки. С большой вероятностью к «хвостовым» фрагментам относятся структурные единицы 12ц, 13ц, 14ц, а 22ц, 23ц, 24ц и 2у входят как часть в длинные цепи сетки, состоящие из более чем одного бифункционального олигомера; 33ц, 34ц и 44ц — цепи сетки, длина которых соответствует длине исходного бифункционального олигомера; 3у и 4у — собственно узлы сетки.

Таблица 1

Схема обозначения фрагментов сетки на основе четырехфункциональных узлов

(X), монофункциональных (~) и бифункциональных (~~)

олигомеров

Схематическое изображение	Узел *	Олигомер	
		монофункциональный	бифункциональный
	0y	0x	-
	1y	1x	-
	3y	3x	-
	1y+3y	1x+3x	13ц
	4y+4y	-	44ц

* Цифрой обозначена связность узла, т. е. количество присоединенных к нему бифункциональных олигомеров, буквой обозначена структурная единица, концентрация которой рассматривается. Две цифры у индекса цепи обозначают связность обоих узлов, которые соединяются данной цепью.

Характер расчета долей с учетом связности узлового элемента описан в работе [1], поэтому в качестве примера приведена оценка долей протонов фрагментов с учетом связности обоих смежных по цепи узлов лишь для системы 1 (табл. 2).

Сопоставление результатов расчета и экспериментальных данных работ [1, 2] по населенности протонами наиболее подвижной кинетической фазы позволяет высказать предположение о ее составе (табл. 3). Как правило, к наиболее подвижной фазе относятся продукты присоединения к амину монофункциональных олигомеров (т. е. свободные молекулы), а также «хвосты», образованные за счет монофункциональных олигомеров (в ряде случаев бифункциональных). С понижением температуры в подвижную фазу включаются и более сложные структурные фрагменты, в том числе цепи сетки, но ограниченные узлами, связность которых не больше 2 (редко 3). Данные табл. 3 показывают, что чем выше связность системы (т. е. чем ниже концентрация ФГЭ), тем более сложные фрагменты входят в состав подвижной фазы. Таким образом, чем более подвижная система (выше температура, более дефектна сетка), тем менее сложные структуры определяют населенность наиболее подвижной фазы.

Этот результат может быть понят только на основе количественного анализа предлагаемой модели крупномасштабного движения в сетчатых полимерах. Но уже в таком качественном виде модель объясняет, почему наличие разнотипных узлов сетки существенно расширяет спектр времен релаксации, тогда как в случае однотипных узлов (система диэпоксид + танилин) метод импульсного ЯМР регистрирует наличие только одной кинетической фазы [1].

Таблица 2

**Протонная населенность P структурных фрагментов для системы
1 при разной степени C_M дефектности топологии сетки**

Фрагмент	Протонная населенность при C_M				
	0,2	0,25	0,325	0,4	0,75
0y	0,000	0,000	0,002	0,004	0,047
0x	0,001	0,003	0,009	0,020	0,258
1x	0,0145	0,027	0,053	0,089	0,258
2x	0,058	0,080	0,111	0,134	0,086
3x	0,077	0,080	0,077	0,067	0,0095
1y	0,0035	0,0065	0,013	0,022	0,0625
11ц	0,000	0,000	0,001	0,002	0,043
12ц	0,001	0,003	0,009	0,020	0,086
13ц	0,004	0,009	0,019	0,030	0,029
14ц	0,006	0,009	0,013	0,015	0,063
22ц	0,0065	0,013	0,0275	0,0455	0,043
23ц	0,0525	0,080	0,0116	0,137	0,029
24ц	0,070	0,080	0,080	0,068	0,003
33ц	0,105	0,120	0,121	0,1025	0,005
34ц	0,280	0,239	0,167	0,102	0,003
44ц	0,187	0,120	0,058	0,026	0,000
2y	0,021	0,029	0,040	0,049	0,031
3y	0,0561	0,058	0,056	0,049	0,007
4y	0,056	0,044	0,029	0,018	0,001

Таблица 3

**Населенность протонов подвижной фазы по данным работ [1] (системы 2 и 3)
и [2] (система 1) и образующие ее фрагменты сетки**

T°	C_M	P_a		Фрагмент сетки
		эксперимент	расчет	
Система 1				
130–180	0,25	0,60	0,5975	Все, кроме 34ц, 44ц, 3y, 4y
160–180	0,325	0,50	0,4905	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 3y, 4y
150–160	0,40	0,50	0,4975	Все, кроме 23ц, 24ц, 33ц, 34ц, 44ц, 2y, 3y, 4y
105–160	0,50	0,41	0,401	0x, 1x, 2x, 3x, 0y
90–125	0,75	0,70	0,721	0x, 1x, 2x, 3x, 0y
200	0,25	0,43	0,4195	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 3y, 4y
200	0,325	0,25	0,252	0x, 2x, 1x, 3x, 0y
200	0,40	0,24	0,247	0x, 1x, 2x, 0y
200	0,50	0,35	0,352	0x, 1x, 2x, 0y
200	0,75	0,54	0,563	0x, 1x, 0y
Система 2				
140	0,20	0,41	0,379	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 3y, 4y
100	0,40	0,42	0,4335	0x, 1x, 2x, 3x, 0y
200	0,20	0,10	0,112	0x, 1x, 2x, 0y
160–180	0,40	0,34	0,3405	0x, 1x, 2x, 0y
Система 3				
80–120	0,20	0,55	0,5305	Все, кроме 34ц, 44ц, 4y
45	0,40	0,58	0,579	0x, 1x, 2x, 3x, 0y, 1y, 2y, 11ц, 12ц
200	0,20	0,43	0,4455	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 4y
150–200	0,40	0,10	0,1375	0x, 1x, 0y

Подобная картина характерна и для сеток, в которых топологическая структура регулируется за счет изменения константы стехиометрии K_{ct} , т. е. соотношения NH и эпоксидных групп. Результаты анализа данных работы [2] для подобных сеток, полученных на основе ЭД-24 и диамет X (система 4), показаны на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведены зависимости относительного изменения температуры стеклования $(T_{c0} - T_c)/T_0$, где

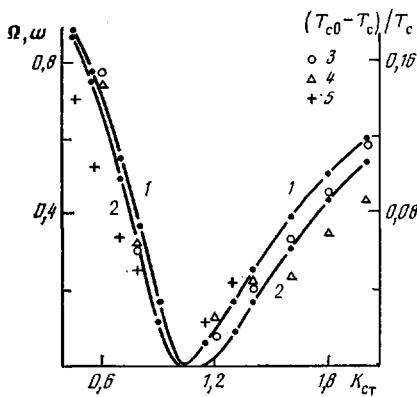


Рис. 1

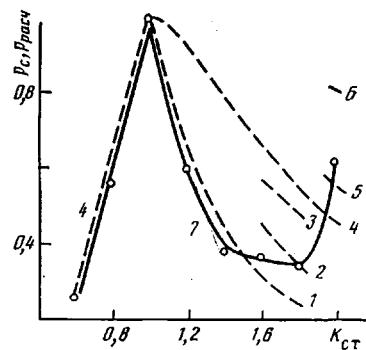


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости относительного изменения мольной доли высокосвязанных четырех- и трехузловых фрагментов Ω (1) с присоединенными к ним участками межузловых цепей ω (2) и относительного изменения температуры стеклования (в К) по данным термомеханических исследований (3) и ЯМР (4, 5) для систем ЭД-24+
+диамет Х (3, 4) и ДГР+метафенилендиамин (5) от величины K_{ct}

Рис. 2. Зависимости расчетных долей протонов фрагментов 4y, 3y, 44ц, 0,5·43ц (1); 4y-4y(2)-4y(1), 3y-3y(2)-3y(1), 44ц, 43ц, 33ц (2); 4y-4y(1), 3y-3y(1),

$$\sum_2^4 4j_{\text{ц}}, 33\text{ц} (3); 4y, 3y, 0,5 \cdot \sum_1^4 4j_{\text{ц}}, 0,5 \cdot \sum_1^4 3j_{\text{ц}} (4); \sum_2^4 j_y, \sum_2^4 4j_{\text{ц}}, \sum_2^3 3j_{\text{ц}} (5);$$

$$\sum_2^4 j_y, \sum_2^4 4j_{\text{ц}}, \sum_2^3 3j_{\text{ц}}, 22\text{ц} (6)$$

и опытной доли наименее подвижных ансамблей протонов (7) по данным работы [2] от величины K_{ct} для сеток на основе ЭД-24+
+димет Х

T_{c0} — температура стеклования сеток при $K_{ct}=1$, от величины K_{ct} по данным термомеханических и ЯМР-измерений. Видно, что она удовлетворительно согласуется с характером относительного изменения мольной доли высокосвязанных четырех- и трехузловых фрагментов Ω с примыкающими к ним участками цепей ω . Здесь

$$\Omega = 1 - \frac{3N_a(\mathcal{P}_3 + \mathcal{P}_4)}{N_a + N_e}, \quad \omega = 1 - \frac{N_a}{N_a + N_e} (3\mathcal{P}_4 + 2,5\mathcal{P}_3),$$

где N_a и N_e — число молекул амина и диэпоксида, а \mathcal{P}_4 , \mathcal{P}_3 — вероятности существования четырех- и трехсвязанных узловых фрагментов. Это согласуется с выводами работы [8].

На рис. 2 показаны результаты анализа опытных долей наименее подвижных протонов P_c . Оказалось, что во всей области изменения K_{ct} , при $K_{ct} < 1$, экспериментальное значение P_c практически совпадает с расчет-

ной долей протонов наиболее высокосвязанных фрагментов: $4y, 3y, 0,5 \cdot \sum_{j=1}^4 .4j_{\text{ц}}; 0,5 \cdot \sum_{j=1}^4 3j_{\text{ц}}$. Следует отметить, что в образцах с малыми значениями

K_{ct} обнаруживается третья компонента намагниченности с наиболее длинным T_{2a} . Ее доля совпадает с расчетной долей протонов олигомерных фракций. Так, при $K_{ct}=0,6$ опытная величина $P_a \approx 0,23$, а расчетная доля протонов непрореагировавших эпоксидных олигомеров и нульфункциональных узловых структур $\sim 0,215$. Более сложным оказывается анализ населенностей при $K_{ct} > 1$ (рис. 2). Расчетные доли протонов разных совокупностей

Таблица 4

**Населенность наименее подвижных ансамблей протонов по данным работы [2]
и образующие ее фрагменты сетки для системы 4**

$K_{ст}$	P_c		Фрагмент сетки
	эксперимент	расчет	
1,2	0,6	0,6	4у, 3у, 44ц, 43ц
1,4	0,38	0,37	4у, 3у, 44ц, 43ц
1,6	0,36	0,37	4у, 3у, 44ц, 43ц, 0,5·42ц
1,8	0,34	0,33	4у, 3у, 44ц, 43ц, 33ц, 0,5·42ц
2,0	0,62	0,63	4у, 3у, 44ц, 43ц, 33ц, 42ц, 32ц, 2у(4) *, 2у(4) *

* Цифра в скобках указывает связность смежных по цепи узловых фрагментов.

фрагментов оценены на основе тех же представлений об иерархии кинетических свойств, что и для систем 1–3. Видно, что в области значений $K_{ст}$ от 1 до 1,4 уменьшение опытной величины P_c определяется протонной населенностью фрагментов 4у, 3у, 44ц; 0,5·43ц. При увеличении $K_{ст}$ картина меняется, и опытная кривая 1 последовательно пересекает различные расчетные значения, свидетельствуя об относительности представления о природе «с»-ансамбля. Одновременно растет и значение T_2 [2].

Более детально сравнение результатов расчета с экспериментом иллюстрируется данными табл. 4, из которой видно, что граница деления ансамбля протонов на подсистемы находится в строгом соответствии с характером изменения топологической структуры и представлениями об иерархии кинетических свойств разных фрагментов.

Предлагаемая модель крупномасштабного движения позволяет выявить роль узлов и понять, почему температура стеклования зависит от концентрации узлов сетки, причем определяющую роль выполняют узлы с наибольшей связностью [5, 8, 10]. Множественность (по степени связности) кинетических единиц, т. е. множественность сегментов, является, по-видимому, спецификой сеток с различной функциональностью узлов. Причем именно высокосвязные узловые сегменты лимитируют крупномасштабную подвижность.

Таким образом, модель крупномасштабного движения в густосетчатых полимерах, заключающаяся во взаимосвязи структурно-топологических фрагментов и кинетических единиц сетки, иерархия которых определяется степенью связности с окружением, качественно описывает целый ряд кинетических закономерностей и может служить основой для формулировки количественного описания релаксационных свойств сетчатых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н., Ефремова А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
- Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н., Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.
- Тарасов В. П., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Ерофеев Л. Н., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2379.
- Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 440.
- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 248.
- Готлиб Ю. Я., Лившиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
- Ланцов В. М., Пактер М. К., Иржак В. И., Абдрахманова Л. А., Абрамова Е. И., Закиров И. Н., Васильев Г. Н., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2297.
- Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. Н., Владимиров Л. В., Ошмян В. Г., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 179.

9. Ланцов В. М., Пактер М. К., Иржак В. И., Абдрахманова Л. А., Кузнецова Л. М.,
Борисенко Г. В., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2292.
10. Becker R. // Plaste und Kautschuk. 1975. В. 20. № 5. S. 790.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
19.VIII 1986

**ON THE NATURE OF LARGE-SCALE MOBILITY IN DENSE NETWORK
EPOXIDE POLYMERS**

Zakirov I. N., Irzhak V. I., Lantsov V. M., Rozenberg B. A.

S u m m a r y

The model of large-scale motion in dense network polymers is proposed and on its basis the experimental data obtained by impulse NMR study of epoxide networks are explained.