

тая часть — в атмосфере аргона, исключающего или существенно снижающего окисление ПП. Удельное сопротивление полученных образцов (рисунок) измеряли цифровым вольтметром В7-34А.

Для образцов, приготовленных на воздухе, порог перколяции составляет  $<17$  вес.%, что соответствует ранее опубликованным результатам [10]. В то же время для образцов, приготовленных в аргоне, порог перколяции сдвинут в область  $\sim 30$  вес.%, в которой удельное сопротивление композита повысилось не менее чем на 2 порядка. (Для образцов с концентрацией графита 17 и 23 вес.% не удалось точно измерить удельное сопротивление, так как образцы ток не проводили.)

Поскольку полимеризационно наполненные композиции не требуют смешения перед прессованием, очевидно, что одно только изменение состава газовой среды не может привести к изменению в структуре распределения частиц графита. Поэтому полученные результаты показывают, что при малых концентрациях наполнителя основную роль в механизме проводимости композита играют не механические контакты частиц, а протекание тока через разделяющие их полимерные прослойки, электропроводность которых резко возрастает в результате окисления ПП при горячем прессовании на воздухе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Шанфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984.
2. Мардашев Ю. С., Овчинников А. А., Хитрова О. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 283. № 5. С. 1175.
3. Григоров Л. Н., Шклярова Е. И., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 351.
4. Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 840.
5. Дорофеева Т. В., Шклярова Е. И., Галашина Н. М., Григоров Л. Н., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1155.
6. Григоров Л. Н., Шклярова Е. И., Дорофеева Т. В., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 911.
7. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
8. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
9. Ениколопян Н. С. // Тр. I Всесоюз. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве. Ташкент, 1980.
10. Галашина Н. М. // Тез. Всесоюз. конф. по высоконаполненным композиционным полимерным материалам. М., 1982. С. 26.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.IV.1988

УДК 541.64:539.199

## РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭПОКСИДИАНОВОМ ПОЛИМЕРЕ

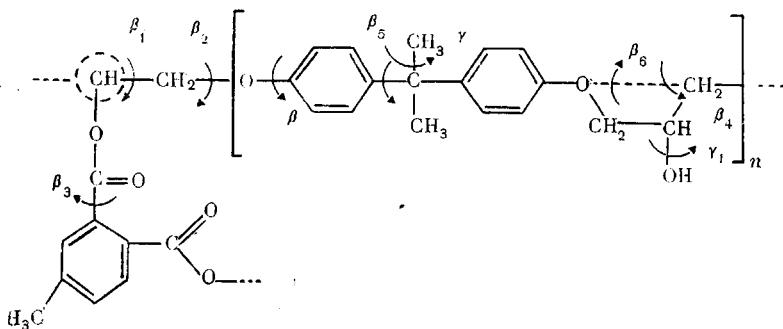
Академик А. А., Бартенев Г. М., Беляков А. Л.,  
Пастухов А. В.

Эпоксидные диановые полимеры по химическому строению представляют собой сложную структуру с большим числом различных химических групп [1–3], играющих в релаксационных процессах роль отдельных релаксаторов. Поэтому в эпоксидных полимерах должно наблюдаться большое количество различных колебательных и вращательных форм молеку-

лярного движения и соответственно большое число отдельных релаксационных переходов. Между тем методами механической и диэлектрической релаксации в этих полимерах обычно наблюдается два ярко выраженных максимума механических и диэлектрических потерь [2, 4]. Один из них — высокотемпературный ( $\alpha$ -максимум) относится к стеклованию, а другой — низкотемпературный ( $\beta$ -максимум) обычно объясняют размораживанием вращательных движений фениленовых групп около оси полимерной цепочки.

Чтобы наблюдать с наибольшей достоверностью все возможные релаксационные переходы в эпоксидном полимере, необходимо получать, например методом механической релаксации, тонкую структуру спектра внутреннего трения.

В качестве исследуемого полимера использовали эпоксидиановый частосетчатый полимер ЭД-22 с отвердителем — метилтетрагидрофталевым ангидридом (МФА). Ниже представлены различные химические группы, встречающиеся в цепочках химической сетки отверженной ЭД-22, которые могут играть роль релаксаторов, участвующих в отдельных мелкомасштабных релаксационных процессах.



Использовали эпоксидную диановую смолу ЭД-22 с содержанием эпоксидных групп 23%. Смолу для удаления летучих вакуумировали при 120°/10 мм рт. ст., после чего методом ИК-спектроскопии определяли содержание эпоксидных групп. Отвердителем служил МФА с кислотным числом 665±15 мг КОН/г.

Композицию готовили смешением смолы ЭД-22 при 70° (100 вес. ч.), расплава МФА (86,86 вес. ч.) и катализатора — диметиланилина (0,15 вес. ч.). После тщательного перемешивания смесь заливали в плоские стеклянные формы, обработанные диметилдихлорсиланом, и отверждали по режиму 50 ч при 60°, 90 ч при 140°.

Согласно предложенной классификации [5], все мелкомасштабные релаксационные процессы, связанные с колебательно-вращательными движениями боковых групп (в нашем случае —  $\text{CH}_3$  и  $-\text{OH}$ ), относятся к  $\gamma$ -переходам. Все мелкомасштабные релаксационные процессы, обусловленные колебательно-вращательными движениями атомов и групп вокруг оси цепи в основной полимерной цепочке, — к  $\beta$ -переходам. К ним относится наибольшее количество отдельных релаксационных процессов (для объектов исследования ожидается семь форм движения  $\beta$ ,  $\beta_1 \dots \beta_6$ ).

Так как в эпоксидном полимере имеются локальные физические узлы молекулярной сетки, возникающие в результате образования водородных и диполь-дипольных связей, следует ожидать появление релаксационных переходов, связанных с распадом этих физических узлов. Такие мелкомасштабные релаксационные процессы вызваны колебательно-колебательными формами движения. В данном случае возможны следующие типы взаимодействий и связанных с ними движений: водородная связь ( $\mu_n$ -релаксация) образуется взаимодействием группы  $\text{H}-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$  одной цепочки с атомом кислорода другой цепочки; диполь-дипольная связь ( $\pi$ -релаксация) возникает между полярными атомами кислорода соседних цепочек. Распад водородных связей при температуре  $\mu_n$ -перехода приводит к переходу от одной формы колебаний ( $\text{C}-\text{OH} \dots \text{O}$ -колебание

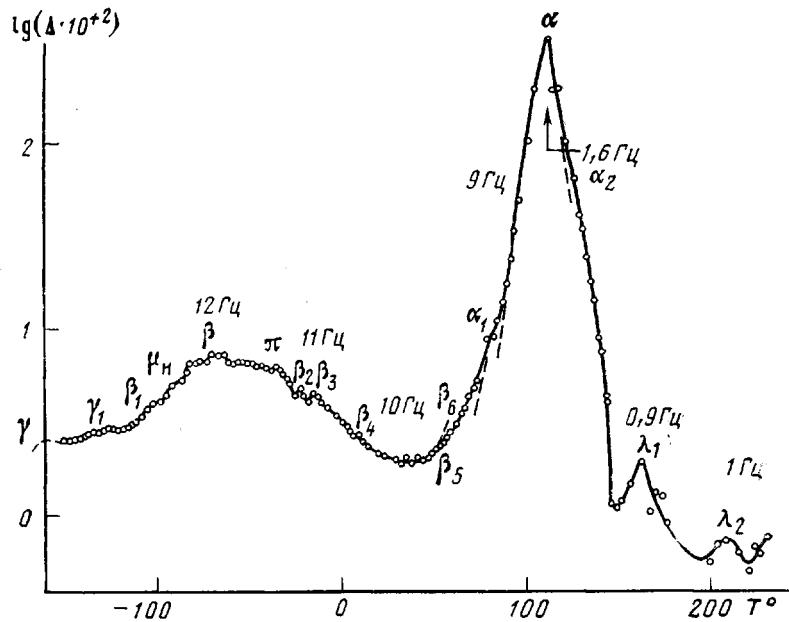


Рис. 1

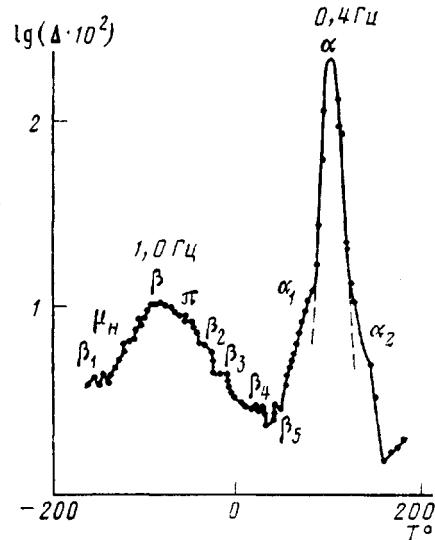


Рис. 2

группы  $-OH$  в присутствии водородной связи) к другой форме (колебаниям группы  $-OH$  в отсутствие водородной связи), при этом возникает и вращение группы  $-OH$ .

В полимере образуется из всех возможных только доля физических узлов (водородное связывание и диполь-дипольное взаимодействие) вследствие статистического характера распределения атомов и групп в пространстве (только случайно находящиеся близко соответствующие атомы и группы могут давать связь). Другая доля боковых групп, например  $-OH$ , находится в свободном состоянии, совершая колебательно-вращательные движения. Лишь с повышением температуры после  $\mu_H$ -перехода связанные группы  $OH$  становятся свободными.

Для исследуемого полимера были получены спектры внутреннего трения в широком температурном интервале ( $-170 - +200^\circ$ ); один — на ди-

Рис. 1. Спектр внутреннего трения эпоксидианового частоспиртового полимера, полученный на горизонтальном маятнике ( $\Delta$  — логарифмический декремент затухания). На кривой указаны соответствующие обозначения релаксационных переходов и частоты

Рис. 2. Спектр внутреннего трения эпоксидианового частоспиртового полимера, полученный на вертикальном круговом маятнике

намическом релаксометре — горизонтальном крутильном маятнике (рис. 1), другой — на вертикальном обратном крутильном маятнике (рис. 2). Ошибка измерений логарифмического декремента затухания примерно соответствует размеру экспериментальных точек на кривых. Для получения тонкой структуры спектров все измерения производили через 2–3 К.

Тонкая структура спектра (рис. 1, 2) состоит из отдельных слабых максимумов, находящихся, однако, в большинстве случаев за пределами ошибок измерения. Тонкая структура спектров и отмеченные релаксационные переходы хорошо воспроизводились при повторных измерениях. Кроме того, спектры (рис. 1, 2) были получены разными операторами.

В области низкотемпературного широкого максимума наблюдается много различных переходов. Создается впечатление, что такой широкий максимум связан с наложением большого числа отдельных переходов. На мультиплетность релаксационных переходов в этой температурной области неоднократно указывалось исследователями [2, 5]. На полученных спектрах идентифицированы все особенности на кривой в виде отдельных ожидаемых релаксационных переходов, о которых было сказано выше. Спектры на рис. 1 и 2 ниже температуры стеклования  $T_c$  получены на частотах, различающихся на порядок. Кроме того, в отдельных случаях, располагали данными при еще более высоких частотах (100 Гц).

По двум-трем частотам были рассчитаны энергии активации отдельных релаксационных процессов. Самый низкотемпературный  $\gamma$ -переход имеет  $U_\gamma = 12,9$  кДж/моль, что по данным работы [4] соответствует размораживанию вращения метильной группы  $-\text{CH}_3$ . Например, в ПК  $\gamma$ -переходу соответствует 13 кДж/моль.

Переход  $\gamma_1$  характеризуется также небольшой энергией активации 19,5 кДж/моль. При частоте 1 Гц температуры этих  $\gamma$ -переходов соответственно равны  $-178$  и  $-149^\circ$ .

Вначале рассмотрим основной низкотемпературный  $\beta$ -переход. По нашим данным, его энергия активации  $U_\beta = 49 \pm 1$  кДж/моль и  $T_\beta = -81^\circ$  (1 Гц). Надо сказать, что максимум механических потерь примерно при  $-80^\circ$  характерен для всех полимеров, у которых в основной цепи имеются фениленовые группы. Например, у ПЭТФ с одной фениленовой группой в звене  $\beta$ -переход наблюдается при  $-83^\circ$  с энергией активации 56 кДж/моль [6]. По данным работы [4], на спектре внутреннего трения ПК с двумя фениленовыми группами  $\beta$ -переход имел место при  $-78^\circ$  с энергией активации  $U_\beta = 46-50$  кДж/моль.

Для эпоксидных полимеров [4]  $\beta$ -переход наблюдался в этой же температурной области (для всех эпоксидных полимеров с различным химическим строением, но всегда имеющих в цепочках сетки фениленовые группы). Он характеризуется энергией активации 50 кДж/моль. То обстоятельство, что  $\beta$ -переход является размытым, можно объяснить наличием ароматических ядер в структуре сетки, замещенных в разных положениях (*пара* и *ортого*-замещение).

Ниже  $\beta$ -перехода при  $-120^\circ$  имеется  $\beta_1$ -переход. Он наблюдается у всех полимеров, имеющих метиленовые группы  $\text{CH}_2$  в главной цепи. Этот вопрос специально обсуждался в работе [7], в которой показано, что в ПЭ, ПП, ПОМ, ПЭО и ПА-6 в области  $(-120-160^\circ)$  наблюдается релаксационный переход (обозначенный в работе [7] как  $\beta$ -переход) с фактически одной и той же энергией активации  $U_\beta = 30 \pm 3$  кДж/моль. В нашем случае  $T_{\beta_1} = -120^\circ$  и  $U_{\beta_1} = 36$  кДж/моль. Поэтому можем считать, что  $\beta_1$ -переход связан с вращательно-колебательным движением метиленовых групп  $\text{CH}_2$  около оси полимерной цепочки.

Как видно, из спектров (рис. 1, 2), вблизи  $\beta$ -максимума слева и справа находятся два перехода. Один при  $-104^\circ$ , а другой при  $-48^\circ$  (1 Гц) с энергиями активации 34 и 54 кДж/моль. У ПА-6 [8] наблюдаются аналогичные релаксационные переходы с энергиями активации 37 кДж/моль.

( $\mu$ -процесс релаксации, обусловленный распадом водородных связей) и 46 кДж/моль ( $\pi$ -процесс, связанный с распадом диполь-дипольных связей). Предэкспоненциальные коэффициенты  $B_i=4 \cdot 10^{-12}$  с для  $\mu$ -переходов одинаковы для эпоксидного полимера и для ПА-6, а для  $\pi$ -перехода близки:  $B_i=4 \cdot 10^{-14}$  с (ЭД-22) и  $B_i=4 \cdot 10^{-13}$  с (ПА-6).

Не столь ясна природа каждого из переходов  $\beta_2 \dots \beta_6$ , но можно предположить, что они связаны с подвижностью тех групп в цепи, которые указаны в начале работы. Вообще для  $\beta$ -переходов коэффициенты  $B_i$  в уравнении Больцмана — Аррениуса характеризуются значением по порядку величины, равным  $B_i=2 \cdot 10^{-13}$  с (из работы [8] следует, что для различных полимеров группа  $\text{CH}_2$  в цепи ( $\beta_1$ -переход) характеризуется значением  $B_i=1,6 \cdot 10^{-13}$  с, что согласуется и с данными ИК-спектроскопии).

Зная температуры переходов  $T_i$  и частоту  $v$  для  $\beta$ -переходов, можно подсчитать энергию активации по формуле

$$U_i = 2,3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i},$$

где  $c_i=1$  (для мелкомасштабных процессов релаксации). Согласно расчетам оказывается, что  $\beta_2 \dots \beta_6$ -переходы характеризуются энергиями активации  $U_i$  от 54 до 75 кДж/моль. Относительно большие значения  $U_i$  объясняются повышенными энергетическими барьерами для этих форм движения, зависящие не только от влияния соседей по цепи, но и от влияния групп соседних молекул (роль свободного объема). Вследствие этого, вероятно,  $U_i$  указанных релаксационных процессов, хотя и слабо, зависят от температуры.

У многих линейных полимеров происходит расщепление  $\alpha$ -перехода (стеклование) на два различающихся по температурам перехода на 10—20° [4, 9—11]. Из наших данных следует, что эпоксидный полимер характеризуется тремя  $\alpha$ -переходами. Основной обозначен  $\alpha$ , а боковые  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ . Но это не главная особенность процесса стеклования частосшитого полимера. Главная заключается в том, что механизм стеклования у такого полимера иной, несегментальный, в отличие от линейных полимеров. Этот вопрос уже обсуждался в наших работах [12, 13].

Так, в частосшитых полимерах длина цепочки сетки между узлами сравнима с длиной сегмента или меньше его, где под сегментом понимается характеристика гибкости линейного аналога спицового полимера. Понятие линейного сегмента в частосшитом полимере теряет смысл и кинетической единицей  $\alpha$ -процесса релаксации должен быть не линейный, а объемный элемент, включающий группу цепочек сетки (объемный «сегмент»). Иначе говоря,  $\alpha$ -процесс связан с региональной подвижностью микроучастка сетки. Поэтому коэффициент  $B_\alpha$  для исследуемого полимера ( $1 \cdot 10^{-17}$  с) значительно отличается от  $B_\alpha=5 \cdot 10^{-12}$  с, характерного для всех гибкоцепных линейных полимеров. Для  $\alpha$ -перехода соответствующая стандартная температура стеклования (при  $5,3 \cdot 10^{-3}$  Гц) равна  $T_c=100^\circ$ , при которой энергия активации  $U_\alpha=140$  кДж/моль. Для более жесткого эпоксиноволачного полимера [12]  $T_c=131^\circ$  и  $U_\alpha=175$  кДж/моль.

Для линейного аналога спицового полимера при этих же температурах стеклования энергии активации были бы согласно правилу  $U_\alpha=0,26 \cdot T_c$  кДж/моль [14] равны 100 и 105 кДж/моль. Значительное расхождение экспериментальных и расчетных энергий активации подтверждает принципиальное различие механизмов стеклования.

## ЛИТЕРАТУРА

- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
- Oleinik E. F. // Advance in Polymer Sci. V. 80. Berlin; Heidelberg. 1986. P. 49.
- Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
- Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.

5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
6. Бадаев А. С., Перепечко И. И., Сорокин В. Е. // Механика композит. материалов. 1986. № 4. С. 579.
7. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
8. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 74.
9. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
10. Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2465.
11. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рузышев В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
12. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Сичкарь Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 627.
13. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1014.
14. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск. 1986. 238 с.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.IV.1988

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

УДК 541.64:539.2

## ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Зегельман В. И., Титова В. А., Померанцева Э. Г.,  
Тайкова Т. А., Зильберман Е. Н.

ПВХ подвергается термической деструкции со значительно большей скоростью, чем низкомолекулярные модельные соединения, в том числе соединения с  $\beta$ -хлораллильными группами и атомами хлора у третичного атома углерода [1, 2]. Утверждалось [3], что за низкую термическую стабильность ПВХ ответственны только входящие в состав макромолекул  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетонные группировки (кетоаллильные группировки, КАГ). Однако эта точка зрения опровергается в ряде работ [2, 4–6], в частности, в связи с тем, что КАГ в полимере не обнаруживаются. Вместе с тем недавно было показано, что в ПВХ содержатся пероксидные [7] и диеновые группировки [8], отрицательно влияющие на термостабильность полимера.

В настоящей работе на примере отечественных и зарубежных образцов ПВХ изучалось влияние природы дефектов структуры полимера на его термостабильность и определялся вклад отдельных дефектов в скорость термодеструкции.

Исследовали промышленные образцы суспензионного ПВХ с показателем Фикентчера 70. Количественную оценку дефектных структур осуществляли по известным методикам. Содержание «внутренних» двойных связей определяли по депрессии ММ полимера после его озонолиза и последующего окислительного гидролиза образующихся озонидов [9]; содержание пероксидов – по депрессии ММ после щелочной обработки раствора полимера<sup>1</sup>, общее и остаточное (после мягкого присоединительного хлорирования ПВХ при 20° в растворе ДХ в темноте [10]) содержание двойных связей – по количеству поглощенного озона [9] с использованием анализатора АДС-3. Для разрушения связей –O–O– осуществляли прогревание ПВХ в избытке дифенил-2-этилгексилфосфита (ОФ) при 120° в вакууме 10<sup>-2</sup> Па в течение 3 ч.

<sup>1</sup> Согласно работе [3], депрессия ММ при щелочной обработке является следствием гидролиза КАГ в ПВХ. Однако, как уже указывалось, наличие КАГ в полимере не подтверждается. Кроме того, в присутствии КАГ разрыв макромолекул достигался бы также путем кислотной обработки [11, с. 414] ПВХ. В наших опытах по кислотной обработке полимера его ММ не изменялась.