

0,63. Таким образом, имеет место хорошее согласование соотношения (13), полученного по результатам идентификации параметров математической модели кинетики поликонденсации, и литературных данных о порядках величин K и χ . Это подтверждает надежность полученных экспериментальных и расчетных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В. В., Силинг М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 263.
2. Силинг М. И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М., 1988. С. 126.
3. Illing W. // Kunststoffe. 1990. В. 80. № 7. S. 840.
4. Domininghaus H. // Plastverarbeiter. 1989. В. 40. № 3. S. 30.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 53.
6. Euranto E. K. The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters / Ed. by Patai S. L.; N. Y., 1969. 1155 р.
7. Адорова И. В., Кузнецов В. В. Математическое моделирование процесса синтеза полиалкилентерефталатов. Сер. «Производство и переработка пластмасс и синтетических смол». М., 1987. 43 с.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. 591 с.
9. Байзенбергер Дж. А., Себастиан Д. Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М., 1988. 686 с.
10. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория химических процессов основного органического синтеза. М., 1984. С. 248.
11. Кузнецов В. В., Арцис Е. С., Силинг М. И., Валышкина Л. И., Марычева Т. Ф. // Пласт. массы. 1989. № 9. С. 32.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
08.05.94

УДК 541(64+24) : 539.2

© 1992 г. Л. В. Дронова, И. А. Мамаева, Ф. М. Смехов,
Е. В. Давыдова, Н. М. Кабанов

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены сорбционные, теплофизические, диффузионные и деформационно-прочностные свойства полизопоксидов, полученных на основе эпоксидиановых олигомеров, M_n , которых лежит в пределах 360–1600; отвердитель – диэтилентриамин. Показано, что с увеличением M_n исходного олигомера усиливается отклонение экспериментально определенного значения степени сетчатости M_c^* от теоретически предполагаемого M_c^r ($M_c^* < M_c^r$). Однако прочные физические связи, являющиеся причиной загущения сетки, не замедляют скорости перегруппировки макроцепей ни в высокоэластическом, ни в стеклообразном состояниях. Степень сетчатости, близкую к теоретической, высокую прочность и низкие диффузионные свойства пленок по отношению к воде обеспечивает полизопоксидам олигомер с низкой M_n . Показано, что жесткие макроцепи в таких эпоксиаминных полимерах не теряют способности к перегруппировке при температурах ниже T_g .

Молекулярная масса исходного эпоксиолигомера – один из важнейших регуляторов густоты сетки спицых эпоксидных полимеров [1–6]. Однако существование таких факторов, как полидисперсность олигомера и вследствие этого химической неоднородности релаксирующих единиц, по-видимому, является причиной того, что до сих пор нет единого мнения относительно связи между M_n исходного олигомера, степенью сетчатости, дефор-

Таблица 1

Характеристики исходных эпоксиолигомеров

Исходный олигомер	\bar{M}_n (ИТЭК [3])	$\frac{\bar{M}_n^*}{\bar{M}_w}$	Содержание функциональных групп, %	Функциональность олигомеров f_n
ЭД-20	360	1,08	22,00/0,28	1,85/0,07
ЭД-16	490	1,28	17,35/2,20	1,98/0,63
Э-23	1570	1,82	4,50/6,30	1,64/5,82

Примечание. В числителе — эпоксидные группы, в знаменателе — гидроксильные.

* Оценивали методом ГПХ на хроматографе фирмы «Уотерс».

мационно-прочностными и релаксационными свойствами полиэпоксидов.

В настоящей работе приведены результаты изучения структуры сетки, физико-механических и диффузионных свойств эпоксидных пленок, полученных на основе олигомеров с $\bar{M}_n=360-1600$.

Полиэпоксиды получали на основе промышленных партий эпоксидированных олигомеров ЭД-20, ЭД-16 и Э-23, характеристика которых приведена в табл. 1. Эпоксиолигомеры растворяли в смеси ксиола и этилцеллозы (моноэтилового эфира этиленгликоля), взятых в соотношении 3 : 2. Отвердителем служил диэтилентриамин (ДЭТА), вводимый в стехиометрическом количестве по отношению к эпоксидным группам. Конверсия эпоксидных групп для всех олигомеров была одинакова и составляла ~90 %. Пленки получали поливом растворов 40–57 %-ной концентрации на алюминиевую фольгу с последующей сушкой при 120° в течение 4 ч. Фольгу предварительно закрепляли на стеклянных пластинках и обезжиривали.

Для изучения структуры полиэпоксидных пленок использовали сорбционный, диффузионный методы и ДСК. Сорбцию хлороформа измеряли при 25° в вакуумной адсорбционной установке с капиллярной микробюреткой [7]. Пленки предварительно вакуумировали при комнатной температуре до 0,0013 Па. Полученные изотермы обрабатывали в координатах уравнения Флори — Ренера [8, 9] с целью определения степени сетчатости эпоксидных пленок. Диффузионные свойства пленок по отношению к воде оценивали сорбционным методом [10], используя весы Мак-Бена — Бакра с кварцевой пружиной, чувствительность которой составляла 0,007 г/мм. Пленки в этом случае предварительно также вакуумировали до 0,0013 Па, а воду (бидистиллят) тщательно освобождали от растворенных в ней газов. Кинетические кривые поглощения паров воды снимали при относительных давлениях p/p_∞ , равных 0,7 и 0,9. Коэффициент диффузии D оценивали на линейном участке кинетической кривой ($m_t/m_\infty - Vt/l$), включающем значения $m_t/m_\infty \leq 0,5$, где m_t — количество поглощенной воды за время t , m_∞ — равновесное количество поглощенной воды, l — толщина образца.

Прочностные свойства пленок определяли при комнатной температуре на динамометре фирмы «Инстрон» (модель 1120). Скорость деформации образца и база составляли 2 мм/мин и 10 мм соответственно. Температуру стеклования пленок определяли методом ДСК с помощью термоаналитической системы TA-3000 фирмы «Меттлер» (Швейцария). Определение проводили в температурном интервале от 30 до 150° при скорости подъема температуры 10 град/мин. Перед определением образцы подвергали отжигу при температуре 110–125° в течение 2 мин.

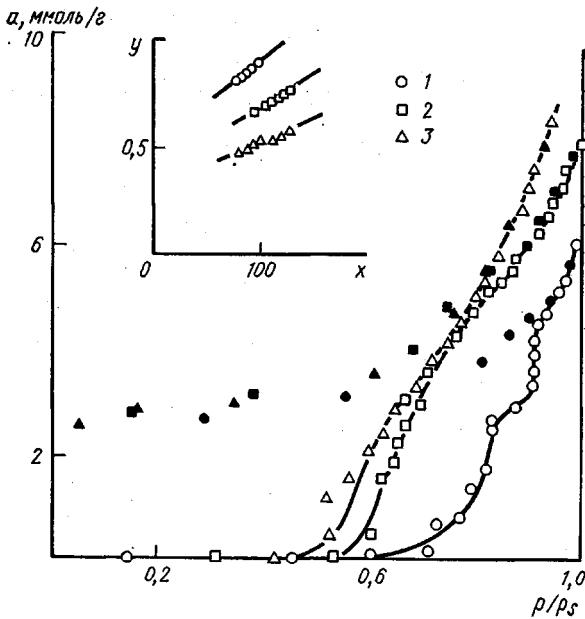


Рис. 1. Изотермы сорбции хлороформа при 25° полиэпоксидными пленками на основе олигомеров ЭД-20 (1), ЭД-16 (2) и Э-23 (3). Тёмные точки – десорбция. x , y – линейные координаты уравнения Флори – Ренера [8, 9]

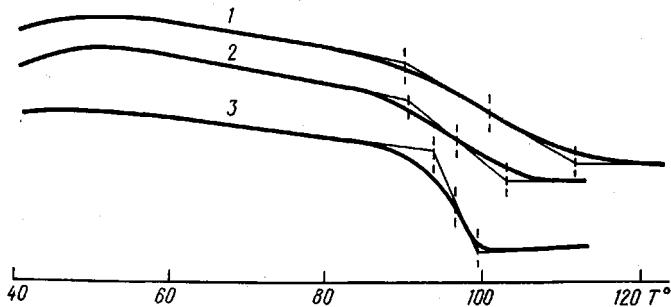


Рис. 2. Кривые ДСК полиэпоксидных пленок на основе олигомеров ЭД-20 (1), ЭД-16 (2) и Э-23 (3)

Как видно из рис. 1, сорбционная способность пленок по отношению к хлороформу разная, что совершенно определенно указывает на структурные различия исследуемых полимеров [11]. Наименьшее количество хлороформа поглощает полиэпоксид на основе олигомера ЭД-20. Макроцепи в этом полиэпоксиде приобретают подвижность при наиболее высоких давлениях пара хлороформа. Об этом свидетельствует резкий подъем сорбции при значениях $p/p_s \sim 0,8$ – скачок на изотерме (рис. 1). Характерной особенностью пленки на основе ЭД-20 является наличие на изотерме сорбции четко выраженной второй ступени, после которой изотерма становится обратимой (рис. 1). Две другие изотермы, приведенные на рис. 1, характеризуются наличием только одного скачка. Это означает, что релаксирующие макроцепи, получив необходимую подвижность при $p/p_s = 0,5–0,6$, обеспечивают затем при дальнейшем повышении давления CHCl_3 постепенный переход исследуемых полиэпоксидов в высокоэластическое состояние. Сложный характер изотермы сорб-

ции, наблюдаемый для пленок на основе низкомолекулярного эпоксиолигомера, по-видимому, обусловлен тем, что процесс поглощения хлороформа лимитируется внутренней диффузией молекул в жестких участках структуры. Доля этих участков велика, так как лишь небольшое количество сорбированного хлороформа десорбируется в равновесных условиях.

В процессе десорбции полиэпоксид на основе низкомолекулярного эпоксиолигомера ЭД-20 вновь резко теряет подвижность макроцепей при достижении значений $p/p_s < 0,9$. Молекулы CHCl_3 попадают в кинетические «ловушки», затрудняющие массоперенос сорбата. Частичное удаление хлороформа из полимерной матрицы, обладающей жесткой структурой, происходит лишь при длительном вакуумировании пленки. В пленках на основе полидисперсных олигомеров ЭД-16 и Э-23 расширяется спектр гибкости макроцепей, что может сгладить различия в сорбционной способности структурных областей и привести к размыванию скачка на изотерме. В этих пленках значительно дольше сохраняется подвижность макроцепей и в процессе десорбции. Гистерезис появляется только при $p/p_s < 0,7$. Следует отметить неожиданную близость величин сорбции в широкой области p/p_s (до 0,8) пленками, полученными на основе олигомеров ЭД-16 и Э-23, значительно отличающихся значениями \bar{M}_n и содержанием целевых функциональных групп (табл. 1). Различия в сорбционной способности этих пленок начинают заметно проявляться только в высокоэластическом состоянии (обратимая часть изотермы) (рис. 1).

Результаты исследований, полученных методом ДСК, также указывают на существенные различия в структуре исследуемых пленок (рис. 2). Наиболее широкая область перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое и наивысшее значение T_c соответствуют полиэпоксиду на основе ЭД-20 (табл. 2). Расширение перехода по шкале температуры свидетельствует о довольно медленной скорости перегруппировки макроцепей в этой пленке. С увеличением \bar{M}_n исходного олигомера и уширением ММР область перехода пленок из стеклообразного состояния в высокоэластическое сужается. Полиэпоксид на основе олигомера Э-23 обнаруживает по шкале температуры самый узкий переход (табл. 2), что может быть следствием повышенной подвижности макроцепей.

Оценку степени сетчатости отверженных пленок проводили из изотерм сорбции (M_c^*) и рассчитывали теоретически (M_c^t) при условии, что трехфункциональный атом азота дает соответствующий узел спивки, т. е. коэффициент f в уравнении Флори — Ренера [9, 10] равен трем.

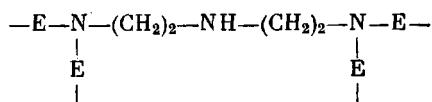


Таблица 2

Структурные параметры полиэпоксидных пленок

Исходный олигомер	Значения M_c		T_c °C	Протяженность температурного интервала при переходе стекло — каучук, °C
	теоретическое	экспериментальное		
ЭД-20	270	280	100	22
ЭД-16	360	320	96	12
Э-23	1080	500	96	6

(Е – эпоксидиановый олигомер с двумя реакционноспособными оксиреновыми группами).

Из табл. 2 видно, что для пленок на основе олигомеров ЭД-20 и ЭД-16 нет резких отличий по экспериментальной степени сетчатости от полиэпоксида, полученного на основе олигомера Э-23. Однако оказалось, что для пленки этого полимера M_c^* отличается от M_c^* и последняя меньше теоретического значения M_c в 2 раза (табл. 2). Наблюдаемое дополнительное структурирование сетки может быть следствием образования водородных связей за счет взаимодействий гидроксил – гидроксил, гидроксил – третичный атом азота, гидроксил – кислород простой эфирной связи. Более гибкие макроцепи дают возможность стабилизировать линейную связь ОН...О еще одним акцептором протона не только в стеклообразном состоянии, но и в высокоэластическом. Возможность образования трехцентровых водородных связей обусловлена особенностью строения эпоксиаминных полимеров, в которых содержится гораздо больше акцепторов протонов, чем доноров. Подобных центров в структуре межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связей может существовать до 25% [12].

В то же время жесткая фиксация ОН-групп в изначально менее тибких полиэпоксидах на основе олигомеров ЭД-20 и ЭД-16 препятствует, по-видимому, активной реализации межмакромолекулярных связей. Возникающие в этих полиэпоксидах физические связи разрушаются при повышении относительного давления паров хлороформа. Полученные результаты показали, что только с увеличением густоты сетки химических связей в полиэпоксидах наблюдается расширение области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что не противоречит данным [2]. Физические связи, даже водородные, не замедляют скорости перегруппировок макроцепей в пленке на основе эпоксиолигомера Э-23.

Сведения о подвижности макроцепей в стеклообразном состоянии можно получить при исследовании сорбционной способности полимера по отношению к воде [13, 14]. Необходимым условием при этом является отсутствие набухания или очень ограниченное объемное поглощение. Как видно из табл. 3, указанные требования выполняются, поскольку исследуемые пленки при довольно высоких относительных давлениях сорбируют 1–4% воды. Прослеживается четкая зависимость времени установления равновесия (рис. 3) и значений коэффициента диффузии от величины M_c (табл. 2 и 3). При загущении сетки коэффициент диффузии уменьшается и растет время установления равновесия.

Для пленок на основе низкомолекулярных эпоксиолигомеров (ЭД-20 и ЭД-16) значения коэффициентов диффузии мало зависят от концентрации паров воды (относительного давления p/p_s). С увеличением M_n исходного олигомера (Э-23) наблюдается заметный рост величины D

Таблица 3

Диффузионные и деформационно-прочностные свойства пленок в стеклообразном состоянии

Исходный олигомер	Поглощение воды (%) при p/p_s		$D \cdot 10^3$ ($\text{см}^2/\text{с}$) при p/p_s		σ , МПа	E , ГПа
	0,7	0,9	0,7	0,9		
ЭД-20	1,20	2,00	0,65	0,71	68	1,91
ЭД-16	1,30	2,00	0,95	0,98	60	1,40
Э-23	2,80	3,90	1,60	2,90	50	1,10

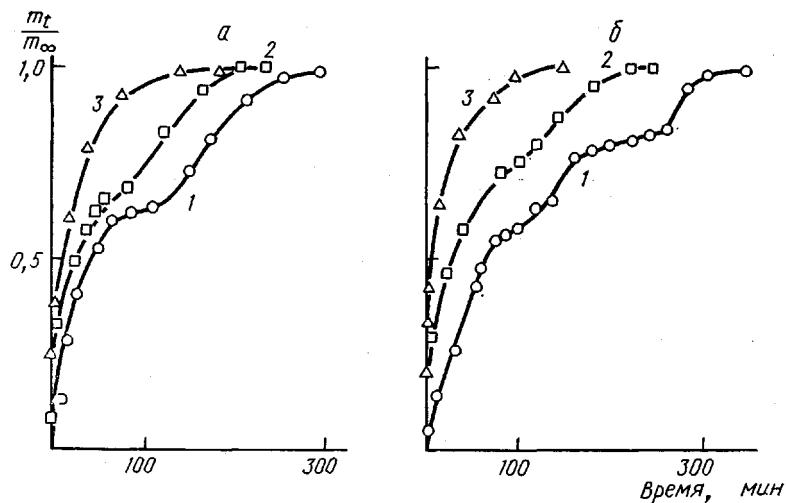


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения воды при 25° полиэпоксидными пленками на основе олигомеров ЭД-20 (1), ЭД-16 (2) и Э-23 (3) при $p/p_s=0,7$ (а) и $0,9$ (б)

при $p/p_s=0,9$, что может быть следствием кластеризации воды. Обычно процесс кластеризации наблюдается в полимерах с активной реализацией межмакромолекулярных связей, приводящих к ослаблению взаимодействия молекул воды с функциональными группами полимера [13].

Обращает на себя внимание аномальный вид кинетической кривой поглощения воды пленкой на основе эпоксиолигомера ЭД-20, на которой наблюдается одна (при $p/p_s=0,7$) или две (при $p/p_s=0,9$) четкие площадки (рис. 3). Для пленки на основе ЭД-16 площадка постоянного значения m_t/m_∞ выражена значительно слабее и совсем исчезает на кривой поглощения воды пленкой Э-23. По аналогии с данными о структуре эпоксифенольных пленок при температурах значительно ниже T_c [11] наблюдаемый характер диффузии воды можно объяснить существованием в объеме полимера областей с различной доступностью адсорбционных центров, специфичных к взаимодействиям с молекулами воды. Чтобы эти центры стали доступными, в пленках на основе низкомолекулярных эпоксиолигомеров необходима структурная перестройка, которая, как было показано выше, в этом полиэпоксиде осуществляется с большим трудом.

Даже незначительное повышение \bar{M}_n и появление полидисперсности макромолекул эпоксиолигомера ЭД-16 по сравнению с ЭД-20 (табл. 1) придает макроцепям в спитом полимере достаточную подвижность, что заметно упрощает процесс диффузии воды, однако количество поглощенной воды остается таким же, как и для пленки ЭД-20 (табл. 3). Дальнейшее увеличение подвижности макроцепей за счет повышения ММ исходного олигомера (Э-23) приводит к существенному росту сорбции воды и коэффициента диффузии.

Способность к релаксации макроцепей в стеклообразном состоянии, а следовательно, и релаксации внутренних напряжений создает предпосылки к тому, что в густоспитом полиэпоксиде на основе низкомолекулярных олигомеров не наблюдается значительных потерь прочностных свойств. Как видно из табл. 2 и 3, максимальной концентрации узлов спшивки соответствуют наиболее высокие значения прочности и модуля упругости. Для полиэпоксида, полученного на основе олигоме-

ра Э-23 ($\bar{M}_n=1570$), наблюдается понижение деформационно-прочностных свойств. Однако это происходит в меньшей степени, чем можно было бы ожидать, исходя из теоретических значений M_c трех полиэпоксидов. По-видимому, наложение таких факторов, как некоторая заторможенность релаксации макроцепей в случае использования при получении полиэпоксидов низкомолекулярных олигомеров и значительный вклад сильных физических связей в структуру полимерной сетки — в другом случае, приводит к сближению прочностных свойств пленок.

Таким образом, понижение ММ исходного эпоксиолигомера с одновременным сужением ММР приводит к формированию полимера с густотой сетки, близкой к теоретической, с высокими прочностными характеристиками и низкими диффузионными свойствами по отношению к воде. В таком полиэпоксиде, несмотря на заторможенность релаксационных процессов, возможна перегруппировка макроцепей при температурах значительно более низких, чем T_c .

С увеличением \bar{M}_n исходного олигомера усиливаются различия между экспериментальным и теоретическим значениями M_c ($M_c^r > M_c^s$). Загущение сетки полиэпоксида в этом случае является результатом образования прочных межмакромолекулярных связей. Последние не замедляют скорости перегруппировки макроцепей при воздействии внешних факторов — температуры и низкомолекулярных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bell J. P. // J. Appl. Polymer Sci. 1970, V. 4, № 4. P. 1901.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколовов Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура и свойства). М., 1979. С. 248.
3. Эйтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. С. 304.
4. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
5. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1259.
6. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М., 1982. С. 232.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М., 1973. С. 103.
8. Flory P. J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 1406.
9. Rogers C., Stannett V., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 9. P. 1406.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 304.
11. Дронова Л. В., Кокареева А. В., Карасева Т. М., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1720.
12. Jeffrey G. A., Maluszynska H. // Intern. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp. 1981. V. 8. P. 230.
13. Мамаева И. А., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 844.
14. Мамаева И. А., Дронова Л. В., Давыдова Е. В., Кабанов Н. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1987. № 5. С. 33.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности научно-производственного
объединения «Спектр», Москва

Поступила в редакцию
15.06.91