

УДК 541.64:537.3

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ ЭПОКСИАМИННОЙ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ¹

© 2000 г. Г. Ф. Новиков, А. В. Чукалин, Л. М. Богданова, Т. Л. Елизарова,
Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 30.12.98 г.

Принята в печать 03.11.99 г.

Изучены изменения диэлектрических свойств и проводимости в процессе отверждения диглицидилового эфира бисфенола А смесями 4,4'-диаминодициклогексилметана и циклогексиламина в изотермических условиях при 50°C. Анализ зависимостей действительной и мнимой частей обратной величины комплексной диэлектрической проницаемости от времени и частоты электрического поля позволил выделить ионную часть проводимости. Экстраполяцией ионной проводимости по “степенному” и “экспоненциальному” (“сингулярному”) законам рассчитаны моменты гелеобразования, которые коррелируют с данными, полученными методом вискозиметрии, но соответствуют более низким конверсиям, определенным из результатов золь-гель-анализа. Показано, что определяемый методом диэлектрометрии переход жидкости в гель обусловлен в изученных условиях отверждения образованием физической сетки водородных связей.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие резко возрос интерес исследователей к методу диэлектрической спектроскопии [1, 2] (“диэлектрометрии”) в связи с возможностью его использования при исследований кинетики полимеризации. В то же время не прекращается дискуссия о возможностях метода для идентификации гелеобразования при отверждении различных олигомерных смесей [3–7]. В частности, до сих пор не ясно: действительно ли корреляции особенностей (максимумы, точки перегиба и т.д.) на экспериментальных зависимостях диэлектрических параметров от времени t с результатами определения гель-точки другими физико-химическими методами, найденные многими авторами для полимерных систем в процессе отверждения, прямо указывают на “момент” гелеобразования [8–13]. Это относится к измерениям активной составляющей электрической проводимости $\sigma(t)$, действительной $\epsilon'(t)$ и мнимой $\epsilon''(t)$ ча-

стей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta(t)$. Некоторые авторы [3, 14] считают, что точка образования “химического” [15] геля вообще не может быть определена в экспериментах по диэлектрической спектроскопии.

Одной из причин отсутствия однозначного ответа на этот дискуссионный вопрос является факт, что в зависимости от состава смесей и частоты электрического поля при регистрации в процессе отверждения изменяется соотношение ионной и дипольной проводимостей. В ряде случаев изменения могут быть столь большими, что полимерные смеси переходят из состояния “проводник”

$(\frac{\sigma}{\omega \epsilon' \epsilon_0} > 1)$ [16, 17], где $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ Ф/см – проницаемость вакуума, ω – угловая частота электрического поля) в состояние “диэлектрик” $(\frac{\sigma}{\omega \epsilon' \epsilon_0} < 1)$.

В таких случаях релаксационные максимумы, как правило, перекрываются со “сквозной” проводимостью, что отражается на форме регистрируемых временных зависимостей электрических свойств

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33977 и 99-03-32397) и Международного научно-технического центра (грант 358-96).

при отверждении полимерных систем [9–12, 18–20]. При интерпретации таких данных важно надежно разделять области “сквозной” ионной проводимости и дипольной релаксации. В работах [21, 22] и в дальнейшем в работе [23] для разделения этих областей использован комплексный электрический модуль потерь $M^* = 1/\epsilon^*$ (т.е. обратная величина комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^*).

Представляет интерес сравнение результатов применения подхода [21–23] с результатами, полученными другими (в том числе химическими) методами на одной и той же системе. В настоящей работе анализ зависимостей действительной $\text{Re}(1/\epsilon^*)$ и мнимой $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ частей электрического модуля от времени и частоты использован для исследования отверждения диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) смесями 4,4'-диаминодициклогексилметана (ДА) и циклогексиламина (А) в изотермических условиях при температуре 50°C, т.е. системы, для которой результаты кинетических и реокинетических (методами вискозиметрии и крутильного маятника) исследований описаны в работах [24, 25].

Изучение величины критической конверсии, при которой наблюдается резкий рост вязкости и модуля отверждающейся системы, в широком температурном интервале и изменении соотношения аминов ДА и А при соблюдении эквивалентного соотношения реагирующих групп позволило сделать вывод о квазивысокоэластическом поведении системы из-за формирования сетки водородных связей задолго до образования собственно химической сетки [25]. В настоящей работе исследована возможность использования метода низкочастотной диэлектрометрии для изучения этого интересного физико-химического явления. Краткое сообщение по данному вопросу опубликовано [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения выполняли в ячайке типа сандвич (схематически электроды и изоляционные прокладки показаны на вставке на рис. 1). Электроды зажимные. Для обеспечения относительно простых условий эксперимента типичный зазор между электродами устанавливался 0.1 мм, диаметр электродов 10 мм. Типичная погрешность установки зазора между электродами 15%. При необходимости в эксперименте можно было учесть экспериментальную погрешность, вносимую неточностью установки зазора на основании простых зависимостей измеряемых величин от величины зазора между электродами. Для повышения точности одновременно измеряли несколько параметров,

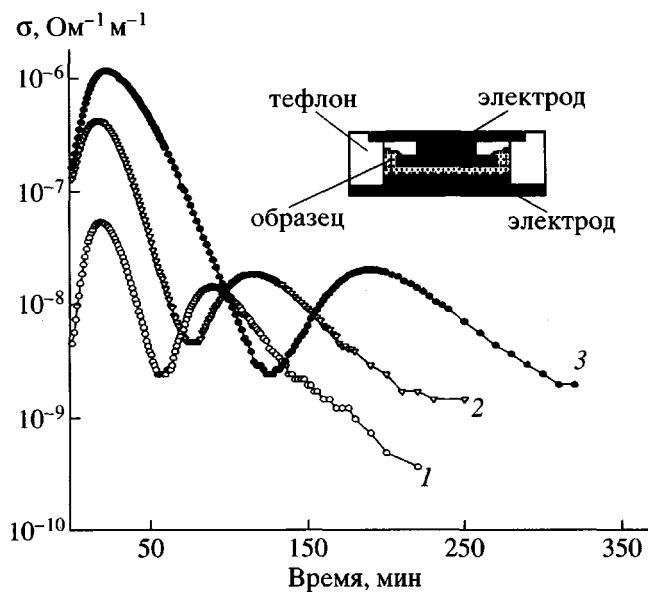


Рис. 1. Зависимость проводимости от времени для трех отверждающихся систем. Массовая доляmonoамина в смеси аминов 0 (1), 0.5 (2) и 1.0 (3) ($f = 1 \text{ кГц}$). Вставка – измерительная ячейка (схематически).

используя мостовую схему: емкость C , $\text{tg} \delta$ (при $\text{tg} \delta < 1$), остаточную проводимость G , сопротивление R , постоянную времени CR .

Физико-химические характеристики веществ даны в работе [24]. Изменение долей аминов ДА/(ДА + А) и А/(ДА + А) в смеси аминов позволило в широких пределах варьировать плотность шивки образующегося полимера, следовательно, и релаксационные переходы полимера в ходе его формирования. Отверждение проводили в изотермических условиях при 50°C. Типичное время одного цикла измерений составляло ~300 мин. Перед измерениями смеси обезгаживали в течение 5 мин при 40°C. Начальная конверсия в образцах на этапе подготовки не превышала 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Зависимости $\sigma(t)$ для всех изученных составов смеси показывали сначала быстрое нарастание на временах ~15–20 мин, которое постепенно замедлялось и переходило в спад. На положение этого начального (“аппаратного”) максимума существенно влиял процесс установления температуры образца (оцененное время разогревания ~15 мин).

Для учета конверсии исследуемой системы в течение подготовительного периода (конверсия на начальном участке разогревания образца, зависящая от концентрации аминов) определяли

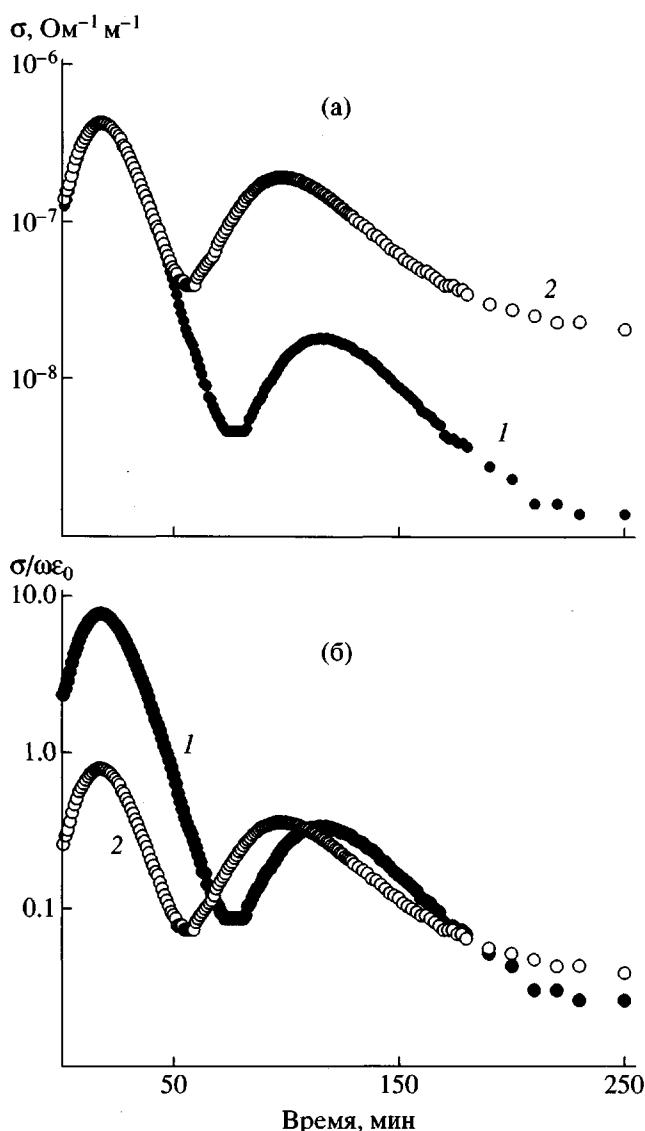


Рис. 2. Зависимость проводимости (а) и отношения $\sigma/\omega\epsilon_0$ (б) от времени отверждения системы при массовой доле моноамина в смеси аминов, равной 0.5. Частота 1 (1) и 10 кГц (2).

“приведенное” (“эффективное”) время начала реакции. Для этого экстраполировали спады экспериментальных кривых проводимости к моменту начала измерений. Для экстраполяции использовали либо известный степенной закон [21, 22]

$$\sigma(T, t) = \sigma_0(T, t \rightarrow 0) \left[\frac{t_g(T) - t(T)}{t_g(T)} \right]^{\chi(T)}, \quad (1)$$

либо приближение спадов зависимостей $\sigma(t)$ экспоненциальными функциями (на начальных участках спадов, до “релаксационного” максимума), с момента, где заведомо достигалась стационарная температура образца. В уравнении (1) $\sigma_0(T, t \rightarrow 0)$ – проводимость в начальный момент времени, t_g –

момент гелеобразования. Удовлетворительное соответствие спадов проводимости наблюдалось для обоих законов. Это неудивительно, поскольку при малых $t \ll t_g$ степенной закон близок к экспоненте. Эффективные моменты начала реакции t_{or} для систем с разной долей ди- и моноамина вычисляли, сравнивая два интеграла: интеграл проводимости для экспериментальной зависимости $\sigma(t)$ с самого начала измерений и интеграл экстраполированной к предполагаемому началу отсчета избранной приближающей функции $\sigma_{extr}(t)$

$$\int_0^t \sigma(t) dt = \int_{t_{or}}^t \sigma_{extr}(t) dt \quad (2)$$

(далее на рисунках, для которых сделана такая коррекция времени, по оси абсцисс указано “время реакции”, в остальных случаях – просто “время”).

Как и следовало ожидать исходя из молекулярного механизма исследуемой реакции [27], при отверждении аминами проводимость систем была невысокой. На рис. 1 показаны зависимости проводимости от времени для трех отверждающихся систем с использованием в качестве отвердителей ДА и А и их смеси на частоте $f = 1$ кГц (без поправки на время разогревания). Видно, что в ходе эксперимента проводимость проходит через два максимума, показывая общую тенденцию к спаду. С увеличением доли моноамина А в смеси аминов возрастает проводимость исходной системы в первом (аппаратном, обусловленном ростом температуры) максимуме, а второй максимум смещается в сторону больших времен t от 100 к 200 мин, при этом величина максимума практически не зависит от состава аминов.

На рис. 2 показаны примеры зависимости проводимости $\sigma(t)$ и отношения $\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}(t)$ от времени для частот 1 и 10 кГц для смеси аминов ДА и А при массовом соотношении 1 : 1. Видно, что величина σ не зависит от частоты для первого максимума ($t \sim 20$ мин), но обратно пропорционально зависит для второго максимума ($t \sim 100$ мин). Напротив, $\sigma/\omega\epsilon_0$ зависит от частоты для первого максимума, но не зависит для второго. Такой результат свидетельствует об изменении природы электрической проводимости в процессе отверждения: например, это может означать, что электропроводность системы в начале (независимо от температуры) определяется “сквозным” током, а в районе второго максимума имеет релаксационную природу (“релаксационный” максимум).

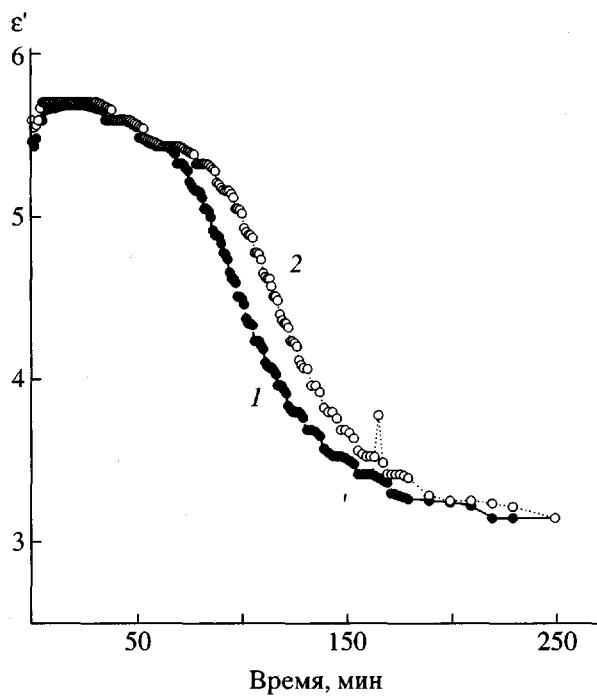


Рис. 3. Зависимость ϵ' от времени для системы с $A/(ΔA + A) = 0.5$. Частота 1 (1) и 10 кГц (2).

На рис. 3 показаны изменения диэлектрической проницаемости $\epsilon'(t)$ для той же системы, что и на рис. 2. Величина $\epsilon' \sim 5.4-5.7$ не зависит от частоты в начале реакции, зависит от частоты в интервале 100–125 мин в районе “релаксационного” максимума и далее при $t > 200$ мин вновь оказывается практически независимой. С учетом поправки на зазор между электродами ячейки на рис. 4 представлены зависимости $\epsilon'(t)$ от приведенного времени реакции при разной относительной концентрации аминов (для примера – на частоте 1 кГц). Видно, что точки перегиба зависимостей $\epsilon'(t)$ смещаются в область больших времен отверждения при увеличении долиmonoамина А в смеси аминов, но разность $\Delta\epsilon' = \epsilon'(t \rightarrow 0) - \epsilon'(t \rightarrow \infty) \sim 2.4$ и отношение $\Delta\epsilon'/\epsilon'(t \rightarrow 0) \sim 0.45$ практически не зависят от соотношения аминов. Данные для частоты 10 кГц близки к приведенным выше.

На рис. 5 показаны зависимости отношения $\frac{\sigma}{\omega\epsilon'\epsilon_0}$ от времени реакции для отверждающихся систем с разной долей monoамина в смеси аминов на частоте $f = 1$ кГц. Для этой частоты моменты времени, соответствующие достижению точек

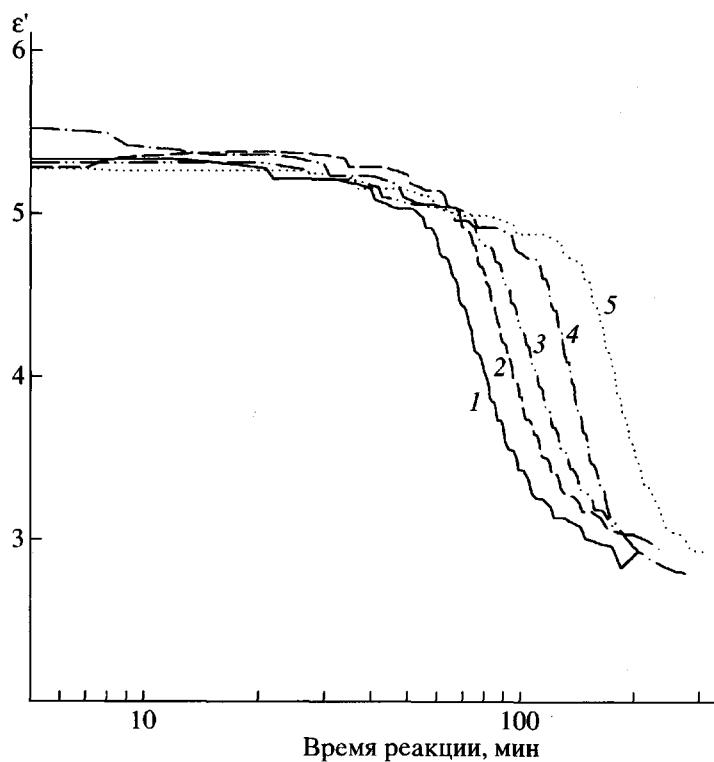


Рис. 4. Зависимость ϵ' от приведенного времени реакции при массовой доле А в смеси аминов 0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5) ($f = 1$ кГц).

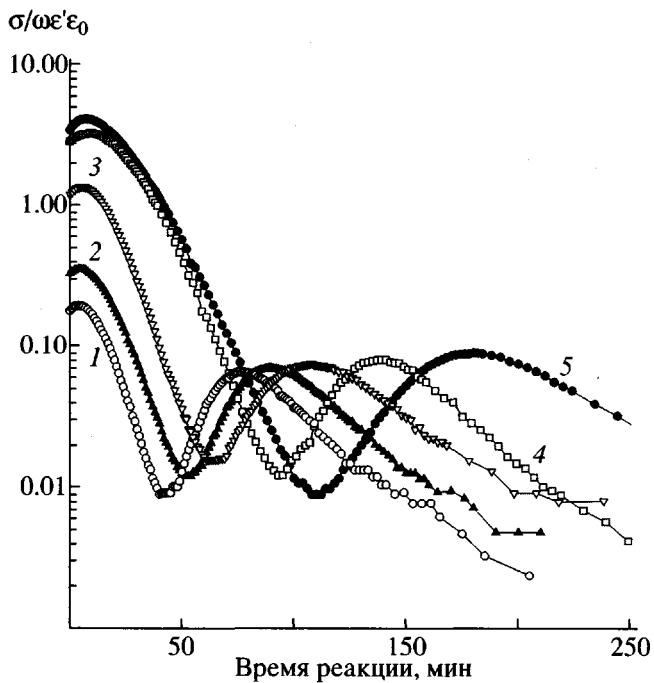


Рис. 5. Зависимость отношения $\sigma/\omega\epsilon'\epsilon_0$ от приведенного времени реакции при массовой доле monoамина в смеси аминов 0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5) ($f = 1$ кГц).

перегиба на возрастающих ветвях релаксационных максимумов на кривых $\frac{\sigma}{\omega\epsilon'\epsilon_0}(t)$, для всех исследованных систем оказались близкими к критическим значениям времени, полученным путем экстраполяции резко растущих ветвей реокинетических кривых $\eta(t)$, к $t = 0$ [24] (ср. рис. 5 и 6, кривая 3). Как уже отмечено, такая корреляция точек перегиба фактора потерь с данными вискозиметрии связана в ряде работ с гелеобразованием. Однако для исследуемых систем данное предположение не может быть оправдано, так как при увеличении частоты наблюдается смещение "релаксационных" максимумов (и соответственно точек перегиба) в область более коротких времен. Максимальные значения фактора потерь в максимумах не зависят от частоты, хотя и показывают слабую зависимость от доли моноамина в смеси аминов, возрастаю от 0.07 до 0.09.

Используя результаты проведенного ранее для указанной системы кинетического исследования [24], данные рис. 6 могут быть представлены в виде зависимости критической конверсии как функции состава смеси аминов (рис. 7). Можно видеть, что конверсия для смеси с равным составом аминов, в точках перегиба фактора потерь

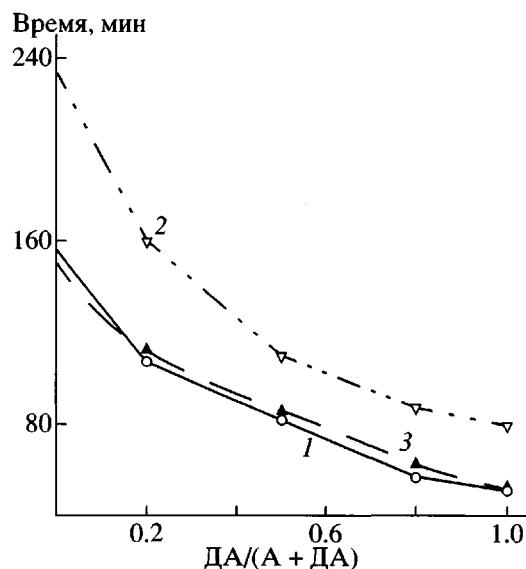


Рис. 6. Зависимость характерных моментов времени отверждения от состава смеси: 1 – экстраполяция данных проводимости в соответствии с законом (1); 2 – то же в соответствии с законом (3); 3 – экстраполированные значения вязкости из работы [24].

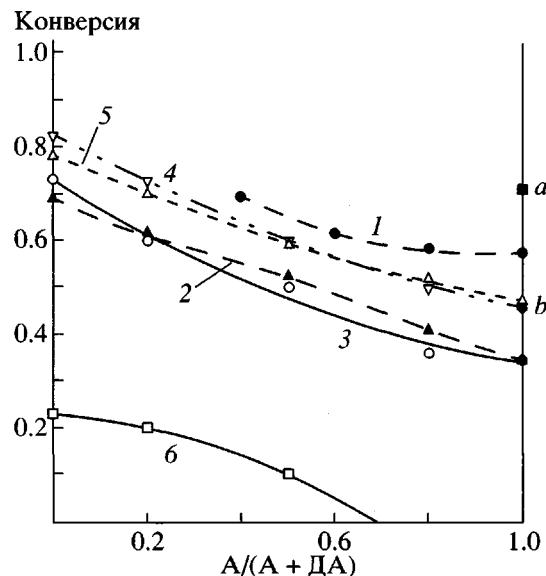


Рис. 7. Зависимость критической конверсии от состава смеси аминов: *a* – конверсия, отвечающая стеклованию, *b* – конверсия, измеренная методом крутильного маятника [24]; 1 – критическая конверсия, измеренная методом зольгель анализа; 2 – то же по вискозиметрии; 3 – регрессия второго порядка по результатам экстраполяции (светлые кружки) проводимости в соответствии со степенным законом (1); 4 – то же в соответствии с законом (3) (светлые треугольники); 5 – конверсии, соответствующие точкам перегиба зависимостей $\epsilon'(t)$; 6 – конверсии, отвечающие максимумам зависимостей $M'(M)$.

существенно ниже предполагаемой ($\alpha_{gl} \geq 0.71$) для стеклования [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше результаты однозначно свидетельствуют о том, что в процессе отверждения эпоксиаминных систем отчетливо проявляются две компоненты проводимости разной природы: не зависящая и зависящая от частоты поля. Учитывая наблюдаемые частотные зависимости $\epsilon'(t)$ и фактора потерь $\operatorname{tg}\delta = \sigma/\omega\epsilon_0(t)$, первую компоненту проводимости можно отнести к перемещению ионов ("сквозная" проводимость), а вторую – к переориентации и колебаниям диполей в переменном электрическом поле (вклад электродной поляризации на частотах $f \geq 1$ кГц пренебрежимо мал). Несмотря на невысокую величину проводимости в исследуемой системе, в начале реакции преобладает проводимость, обусловленная высокой скоростью трансляционной диффузии ионов в исходной жидкой системе. Отвержение эпоксиаминной системы приводит к непрерывному росту вязкости системы и, как следствие, к понижению подвижности ионов.

Естественно предположить, что уменьшение ионной проводимости вплоть до исчезающе малой величины должно соответствовать образованию в отвержающейся системе сетки поперечных связей [21]. Однако в реальной системе с уменьшением ионной проводимости увеличивается вклад дипольной релаксации, что затрудняет прямое экспериментальное определение момента потери подвижности ионов. Исходя из свойств дипольной релаксации, можно было бы ожидать, что наилучшие условия для такого эксперимента (оптимальное соотношение между компонентами проводимости) будут обеспечиваться при инфракрасных частотах. Но при низких частотах растет вклад электродной поляризации, в свою очередь создающей трудности при интерпретации эксперимента. Другой путь – экстраполяция ионной проводимости к нулю в диапазоне частот, в котором вкладом электродной поляризации можно пренебречь ($f \geq 1$ кГц [22]).

Для оценки такой возможности рассмотрим свойства электрического модуля потерь для исследуемых систем. На рис. 8 показаны зависимости действительной $\operatorname{Re}(1/\epsilon^*)$ и мнимой $\operatorname{Im}(1/\epsilon^*)$ частей обратной величины ϵ^* от времени для смеси аминов 1 : 1 (образец "1 : 1") на двух частотах 1 и 10 кГц. Точки на кривых – результат пересчета данных рис. 2 и рис. 3. Как видно из рисунка, действительная часть модуля монотонно растет (в это же время наблюдается спад ϵ' (рис. 2)), мни-

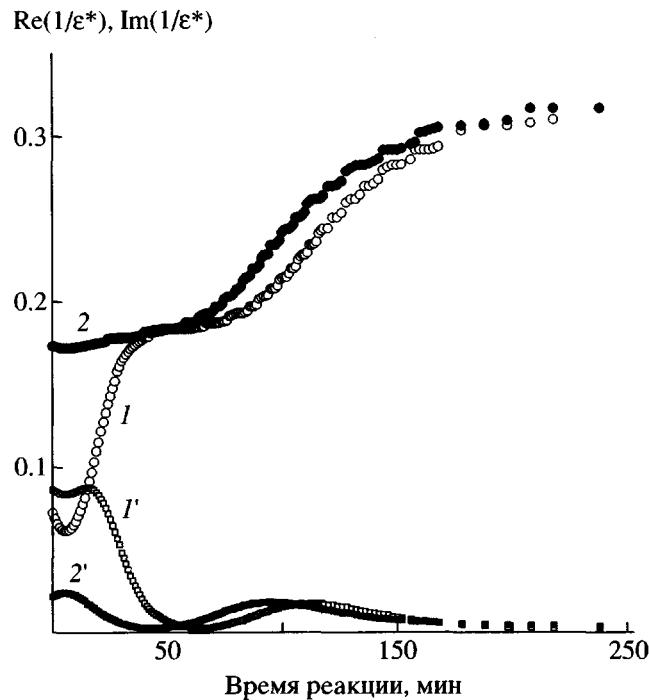


Рис. 8. Зависимости действительной и мнимой частей обратной величины комплексной диэлектрической проницаемости системы с соотношением аминов 1 : 1 (по массе) от времени реакции: 1 – $\operatorname{Re}(1/\epsilon^*)$, $f = 1$ кГц; 2 – $\operatorname{Re}(1/\epsilon^*)$, $f = 10$ кГц; 1' – $\operatorname{Im}(1/\epsilon^*)$, $f = 1$ кГц; 2' – $\operatorname{Im}(1/\epsilon^*)$, $f = 10$ кГц. $T = 50^\circ\text{C}$.

мая часть на частоте 1 кГц имеет два максимума при $t \sim 17$ и 117 мин. К моменту $t = 53$ мин постепенно исчезает зависимость действительной и мнимой частей модуля от частоты. Из рис. 8 видно, что в области $t \sim 43$ –53 мин кривые 1 и 2 касаются друг друга, а в момент времени $t \sim 70$ мин кривые 1' и 2' пересекаются. С течением времени у системы возникает новое свойство – вновь появляется зависимость от частоты.

Понижение проводимости к моменту $t \sim 53$ мин свидетельствует о том, что у системы формируются емкостные свойства. Это подтверждается диаграммами на рис. 9. Все кривые на рисунке представлены с момента $t > 5$ мин, когда можно гарантировать установленный температурный режим реакции. В средней части рисунка кривые представляют зависимости мнимой компоненты модуля от действительной компоненты для частоты 1 (кривая 1) и 10 кГц (кривая 10) для отвержающейся системы с массовой долей моноамина в смеси аминов, равной 0.5. Видно, что с большой точностью (штрихпунктирная кривая – подгоноч-

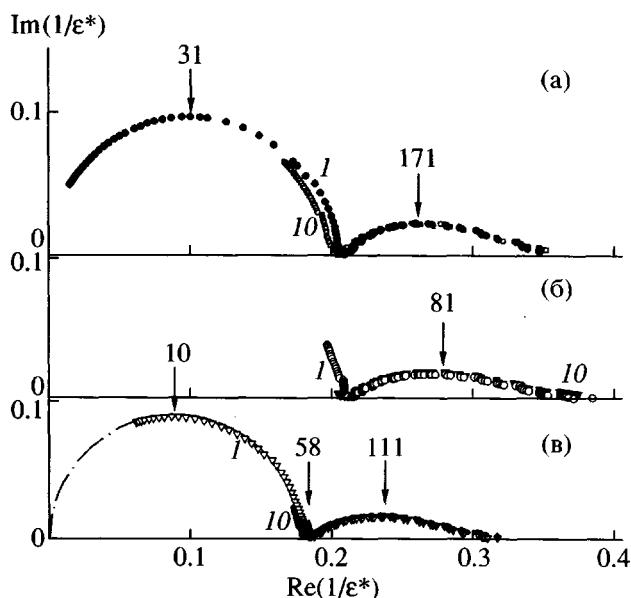


Рис. 9. Зависимости $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ от $\text{Re}(1/\epsilon^*)$ для трех систем с соотношениями аминов $\text{ДА} : \text{A} = 0 : 1$ (а), $1 : 0$ (б) и $1 : 1$ (в). Штрихпунктирная кривая на рис. (в) – приближающая функция, полуокружность. Цифры над стрелками – моменты времени реакции (в мин), цифры у кривых – частоты (кГц).

ная функция полуокружности) кривая 1 представляет собой полуокружность в области ионной проводимости и искаженную дугу в области релаксационного максимума. Зависимости $M''(M')$ в виде полуокружностей [22] указывают на то, что в области ионной проводимости имеет место дебаевская релаксация, при этом $\text{tg}\delta = M''/M' = \epsilon''/\epsilon' \approx 1$. В этой области проводимость в переменном электрическом поле равна проводимости при постоянном поле (и, таким образом, соответствует эксперименту при инфразвуковых частотах). Для показанных на рисунке полуокружностей максимумам соответствуют низкие конверсии $\alpha < 0.2$ (рис. 7, кривая 6). Началу эффективной дипольной релаксации соответствуют моменты времени между полуокружностями и искаженными дугами. Для системы с $A/(A + \text{ДА}) = 0.5$ это момент времени 61 мин для $f = 1 \text{ кГц}$, отвечающий конверсии $\alpha \sim 0.4$, и 45 мин – для $f = 10 \text{ кГц}$, соответствующий существенно меньшей конверсии, $\alpha \sim 0.32$.

На рис. 10 представлены зависимости ионной проводимости от приведенного времени реакции для отверждающихся систем с разным составом смеси аминов в логарифмических координатах. Данные рис. 9 дают возможность выделить области времен на рис. 10, где можно обоснованно

применить известные теоретические модели, описывающие изменения подвижности ионов при изменении вязкости отверждающейся системы. Предполагая, что концентрация ионов в ходе отверждения не меняются, на этом же рисунке представлены результаты приближения экспериментальных спадов проводимости при отверждении степенной функцией (1) (сплошные кривые) и сингулярной функцией (штриховые) [28]

$$\sigma(T, t) = \sigma_0(T, t \rightarrow 0) \exp\{-B(T)/[t_0(T) - t]\}, \quad (3)$$

которая при $t \rightarrow t_0$ стремится к ∞ . Приближение сделано в области приведенных времен реакции $t^* > t > 5 \text{ мин}$, когда верхнее значение времени t^* ограничивалось областями чисто ионной проводимости, определяемыми диаграммами рис. 9. Контрольными расчетами проверялась независимость результата от t^* . Можно видеть, что обе функции (1) и (3) удовлетворительно описывают экспериментальные данные по проводимости. Рассчитанные значения t_g и t_0 мало отличаются друг от друга, хотя всегда оказывалось, что $t_g < t_0$ (рис. 6), и величины t_0 были более близкими к точкам перегиба зависимостей $\epsilon'(t)$.

Вычисленные значения t_g оказались близкими к точкам перегиба зависимостей $\text{tg}\delta(t)$ для частоты $f = 1 \text{ кГц}$ и коррелируют с результатами определения критических времен по изменению вязкости отверждающейся системы (рис. 6). Однако, в отличие от точек перегиба на зависимостях фактора потерь от времени, значения t_g в пределах погрешности эксперимента и расчетов не зависят от частоты электрического поля. Наличие корреляции между моментами резкого роста вязкости в отверждающейся системе и исчезновения подвижности ионов свидетельствует о глубокой связи этих явлений.

Конверсии, соответствующие экстраполированным значениям t_g и t_0 , пересчитанные на основании данных [24] для разного состава смеси аминов, представлены на рис. 7 сплошной и штрихпунктирной кривыми для функций (1) и (3). Можно видеть, что кривые конверсий практически “параллельны” друг другу, и, хотя кривые смещены на величину ~ 0.1 , они лежат существенно ниже критических конверсий, соответствующих стеклованию [24]. Этот факт позволяет, как и в работе [24], связать экстраполированные значения времен t_g и t_0

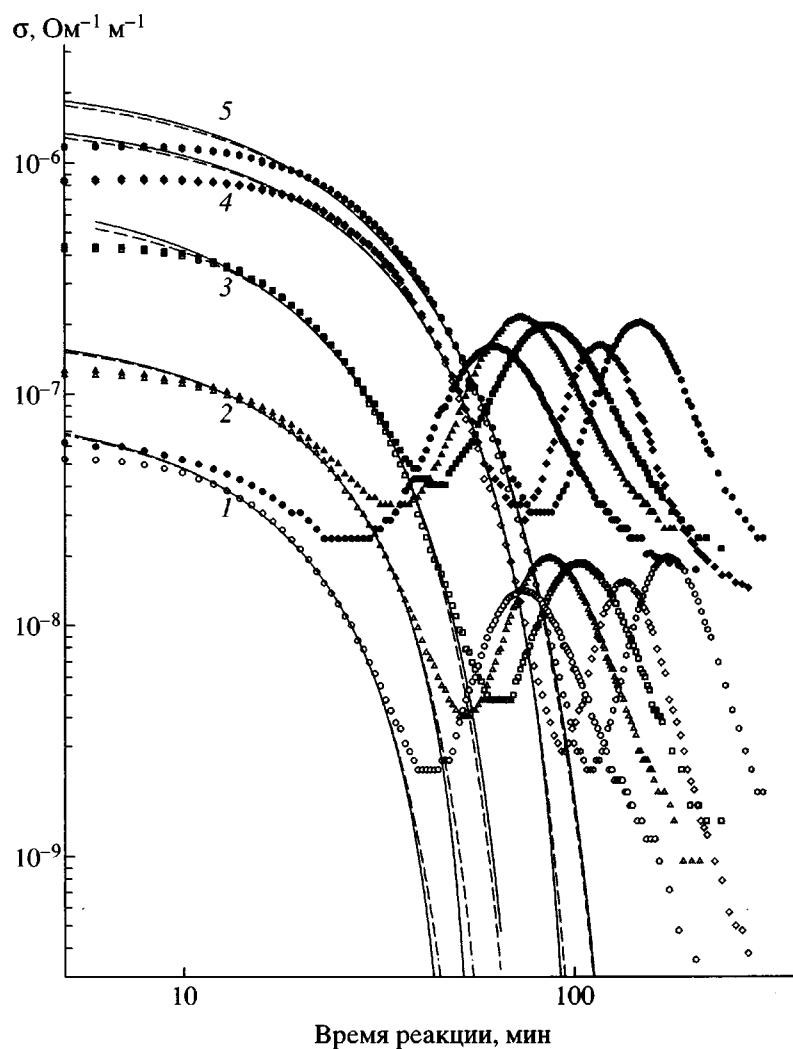


Рис. 10. Зависимость проводимости от приведенного времени реакции. Расчет зависимости от времени по степенному закону (сплошные кривые) и экспоненциальному закону (штриховые). Доляmonoамина в смеси аминов: 0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5). Частота электрического поля 1 (светлые точки) и 10 кГц (темные).

именно с образованием сетки гибких физических связей².

Несмотря на то, что сделанное на основании экстраполяции данных диэлектрометрических измерений предположение о формировании геля полностью соответствует результатам кинетических и реокинетических исследований данной системы в работах [24, 25], необходимо обсудить формальное противоречие, содержащееся в данных рис. 5. Действительно, из рис. 5 следует, что наблюдаемые значения $\tan \delta = M''/M = \epsilon''/\epsilon \approx 0.07 \ll 1$ в точках $t = t_g$, хотя для перехода жидкость \rightarrow гель

² Заметим, что различие полученных величин t_g и t_0 не противоречит анализу [22], где отмечено, что значения t_g , как правило, лучше отвечают гелеобразованию, чем t_0 .

(независимо от природы геля) при невысоких частотах должно выполняться соотношение $\tan \delta \approx 1$. Однако это противоречие кажущееся. Как отмечено выше на примере образца “1 : 1” (рис. 9), точки, где диаграммы $M''(M)$ достигают минимума между полуокружностями и искаженными дугами, смещаются к все большим временам с уменьшением частоты электрического поля. Их экстраполяция к низким частотам показывает, что время, соответствующее максимуму диаграмм, с понижением частоты будет приближаться к вычисленным t_g и будет выполняться $\tan \delta \approx 1$. При использованных частотах на моменты времени t_g “накладываются” искаженные дуги диаграмм рис. 9, свидетельствующие о распределении

ний времен дипольной релаксации [2], что естественно для отверждающейся системы при таких конверсиях. Несимметрия дуги связана с тем, что в этом интервале времен непрерывно растет конверсия, и в результате меняется распределение времен релаксации. Этим объясняется и зависимость $\text{tg}\delta$ в релаксационном максимуме от частоты поля.

Согласно работам [23, 24], физический гель может формироваться за счет водородных связей, появляющихся при отверждении гидроксильных групп со всеми электронодонорными атомами системы. В случае высокой концентрацииmonoамина химический гель в подобных системах не формируется вовсе, однако поведение этих систем в реоинертических и диэлектрических экспериментах совершенно не различается; наблюдается лишь сдвиг критического параметра в область более высоких времен или конверсий с ростом доли monoамина в системе (рис. 6 и 7). При этом сами значения критических параметров (времени или конверсии) оказываются существенно ниже соответствующих формированию химического геля и тем более остановке процесса из-за застекловывания отверждающейся системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Эйдельштадт М.П., Койков С.Н., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров. М.: Химия, 1970.
2. Лущайкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
3. Senturia S.D., Sheppard N.F., jr. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 1.
4. Senturia S.D., Garverick L. Pat. 4, 423, 371 USA. 1983.
5. Simpson J.O., Bidsrap S.A. // Proc. ACS Polymeric Material Science and Engineering. New York, 1991. V. 65. P. 359.
6. Kranbuehl D., Delos S., Yi E., Mayer J., Hou T., Winfree W. // 30th National SAMPE Symposium. 1985. P. 638.
7. Lin C.R., Hsieh P.Y. // 35th International SAMPE Symposium. 1990. P. 1233.
8. Zukas W.X. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 2390.
9. Parthun M.G., Johari G.P. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 2392.
10. Boiteux G., Dublineau P., Feve M., Mathieu C., Seytre G., Ulanski J. // Polym. Bull. 1993. V. 30. P. 441.
11. Mathieu C., Boiteux G., Seytre G., Villain R., Dublineau P. // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 1012.
12. Bellucci F., Valentino M., Monetta T., Nicodemo L., Kenny J., Nicolais L., Mijovic J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 2519.
13. Stephan F., Seytre G., Boiteux G., Ulanski J. // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 1001.
14. Olyphant M., jr. // Proc. 6th IEEE Electrical Insulation Conf. 1965. Suppl. P. 12. P. 1.
15. Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O. // Polym. Gels Networks. 1993. V. 1. P. 5.
16. Kittel C. Solid State Physics. New York: Wiley, 1971. Ch. 13. P. 190, 397.
17. Никольский В.В. Электродинамика и распространение радиоволн. М.: Наука, 1978.
18. Cuve L., Pascault J.P., Boiteux G., Seytre G. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 343.
19. Cuve L., Pascault J.P., Boiteux G. // Polymer. 1991. V. 32. № 3. P. 641.
20. Boiteux G., Ho-Hoang A., Fache F., Lemaire M., Głowacki I., Ulanski J. // Synth. Met. 1995. V. 69. P. 487.
21. Johari G.P. // Disorder effects in relaxation processes / Ed. by Richert R., Blumen A. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 627.
22. Johari G.P. // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by Ellis B., London: Blackie, 1993. P. 175.
23. Alili L., van Turnhout J., te Nijenhuis K. // The Wiley Polymer Networks Group Series / Ed. by K. te Nijenhuis, W.J. Mijs. Chichester: Wiley, 1998. V. 1. P. 255.
24. Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 624.
25. Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Irzhak V.I. // Wiley Polymer Networks Group Review. 1999. V. 2. P. 413.
26. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1707.
27. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
28. Mangion M.B.M., Wang M., Johari G.P. // J. Polym. Sci. B. 1992. V. 30. P. 433.

Electric Conductivity Variation During the Cure of a Model Epoxyamine System

G. F. Novikov, A. V. Chukalin, L. M. Bogdanova, T. L. Elizarova, E. A. Dzhavadyan,
and B. A. Rozenberg

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Variation in the dielectric properties and conductivity of diglycidyl ether of bisphenol A was studied in the course of curing with 4,4'-diaminodicyclohexylmethane–cyclohexylamine mixtures under isothermal conditions at 50°C. Analysis of the time and frequency dependence of the real and imaginary parts of the inverse dielectric permittivity allowed the ionic conductivity component to be studied separately. The times of gel formation were determined by extrapolating the ionic conductivity component using the power and exponential (singular) laws. The extrapolated values agree with the viscometric data, but correspond to somewhat lower conversions determined from the sol–gel analyses. It is shown that the liquid–gel transition determined from the results of dielectric measurements under the curing conditions studied is related to the formation of a physical network of hydrogen bonds.