

УДК 541.64:537.226

## ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЭПОКСИДОВ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 04.10.99 г.

Принята в печать 30.12.99 г.

Изучены кинетика процесса отверждения диглицидилового эфира бисфенола А под действием диметилбензиламина и изменения диэлектрических свойств, проводимости и вязкости этой высоко-проводящей в исходном состоянии полимерной смеси. Анализ зависимостей действительной и минимальной частей электрического модуля от времени и частоты электрического поля свидетельствует о сильном перекрывании областей “ионной проводимости” и “электрической дипольной релаксации” в ходе отверждения смеси. Установлено, что критические конверсии, определенные по ионной проводимости и методом вискозиметрии, хорошо коррелируют между собой, не зависят от концентрации отвердителя в диапазоне 3–6 мас. %, но резко уменьшаются при концентрациях ниже 2.5 мас. %. Полученные результаты интерпретированы в предположении, что при больших концентрациях амина падение ионной проводимости обусловлено образованием химического макрогеля. При низких концентрациях падение ионной проводимости и конкурирующий вклад дипольной релаксации в общую проводимость связаны с формированием микрогетерогенных структур, которые, возможно, являются предшественниками геля.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] были продемонстрированы возможности метода диэлектрометрии для прогнозирования процесса гелеобразования и детектирования фазового разделения, индуцированного химической реакцией для эпоксиаминных смесей (ЭАС), отверждающихся по механизму поликонденсации [4, 5]. Показано, что для таких смесей гель-точка может быть определена экстраполяцией к нулю ионной проводимости. При этом момент начала фазового разделения в системах проявляется в диэлектрических измерениях как дополнительные электрические потери.

В то же время интерпретация данных диэлектрических измерений для ЭАС, отверждающихся по механизму полимеризации, осложнена из-за образования на ранних стадиях полимеризации набухшего в мономере, но не растворимого в нем

макрогеля [6–8]. При этом вязкость отверждающейся системы изменяется незначительно и резкий рост вязкости имеет место лишь при достаточно высоких конверсиях, когда достигается перколяционный порог, связанный с образованием непрерывного кластера частиц микрогелей. При полном расходовании мономера система вновь становится гомогенной. Предварительные исследования [9] показали также, что изучаемая система характеризуется очень высокой начальной ионной проводимостью.

Настоящее исследование предпринято с целью выяснения возможностей использования метода диэлектрометрии для определения релаксационных и фазовых переходов в ходе отверждения диэпоксидов, протекающих по механизму ионной полимеризации. В работе изучена одна из высокопроводящих в исходном состоянии ЭАС: диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА) с диметилбензиламином (ДМБА) в качестве инициатора процесса, отверждающаяся по механизму анионной

<sup>1</sup> Работы выполнены при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 358-96) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32397).

полимеризации [10, 11]. Предварительные результаты опубликованы в работе [12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию проводили в изотермических условиях при температуре 70°C и концентрации ДМБА 1–6 мас. %. Перед измерениями ЭАС обезгаживали в течение 5 мин при  $T \approx 40^\circ\text{C}$ . Начальная конверсия на этапе подготовки не превышала 0.05.

Методики диэлектрических измерений и учета начальной конверсии смесей на участке разогрева образца, необходимого при сравнении данных различных методик (определение “приведенного” времени начала реакции), детально описаны в работах [1, 2]. Время установления заданной температуры в использовавшейся измерительной ячейке легко оценить из рис. 1, где показаны изменения емкости ячейки с образцом 2.9 мас. % ДМБА при первом нагревании (кривая 1) и после полимеризации при повторном нагревании (кривая 2) того же образца. Можно видеть, что начальные участки кривых 1 и 2 совпадают при совмещении их амплитуд. Так как после первого эксперимента полимеризация практически уже закончилась, начальный участок кривой 2 отражает лишь процесс установления температуры в образце – характеристическое время  $\tau_m \approx 15$  мин. Поэтому на рисунках, где по оси абсцисс дано время, приведенное к температуре 70°C, использовано обозначение “время реакции”, в остальных случаях – “время”.

Как и в работах [1, 2], для разделения областей “ионной проводимости” и “электрической дипольной релаксации” использован анализ зависимостей действительной  $M' = \text{Re}(1/\epsilon^*)$  и мнимой  $M'' = \text{Im}(1/\epsilon^*)$  частей комплексного электрического модуля  $M^* = 1/\epsilon^*$  [13] от времени реакции ( $\epsilon^*$  – комплексная диэлектрическая проницаемость).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Наблюдаемые зависимости  $\sigma(t)$  для всех изученных составов смеси имели максимум при временах  $\sim 15$ – $20$  мин. Рост проводимости до максимума обусловлен несколькими причинами: повышением концентрации ионов из-за медленного инициирования [10] и увеличением температуры в процессе разогревания реакционной смеси, приводящей к росту подвижности ионов. Так как в дальнейшем с повышением конверсии и ММ обра-

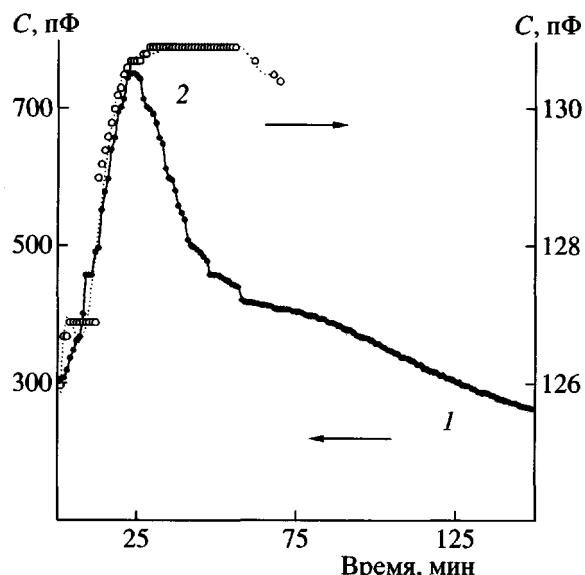


Рис. 1. Определение времени установления температурного равновесия в измерительной ячейке. 1 – изменения емкости ячейки при полимеризации смеси с 2.9 мас. % ДМБА ( $70^\circ\text{C}$ , 1 кГц); 2 – изменения емкости ячейки полимера при повторном нагревании после полимеризации в течение  $\sim 300$  мин.

зовавшихся цепей растет вязкость реакционной системы (и соответственно подвижность уменьшается), после достижения максимума проводимость начинает спадать. В результате положения максимума на оси времени оказывается зависящим как от состава смеси, так и от аппаратного времени  $\tau_m$  установления температурного равновесия на этапе подготовки.

На рис. 2 показаны примеры зависимости  $\sigma(t)$  и отношения  $\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}(t)$  от времени для частот 1 и 10 кГц (здесь  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \Phi/\text{м}$  – проницаемость вакуума,  $\omega$  – угловая частота). Легко видеть, что величина проводимости не зависит от частоты для первого (аппаратного) максимума ( $t \approx 20$  мин), но зависит обратно пропорционально для второго максимума ( $t \approx 300$  мин). Напротив, отношение  $\sigma/\omega\epsilon_0$  зависит от частоты для первого максимума, но не зависит для второго. Этот результат свидетельствует об изменении природы электрической проводимости во время полимеризации: проводимость в начале определяется “сквозным” током, в районе второго максимума – имеет релаксационную природу.

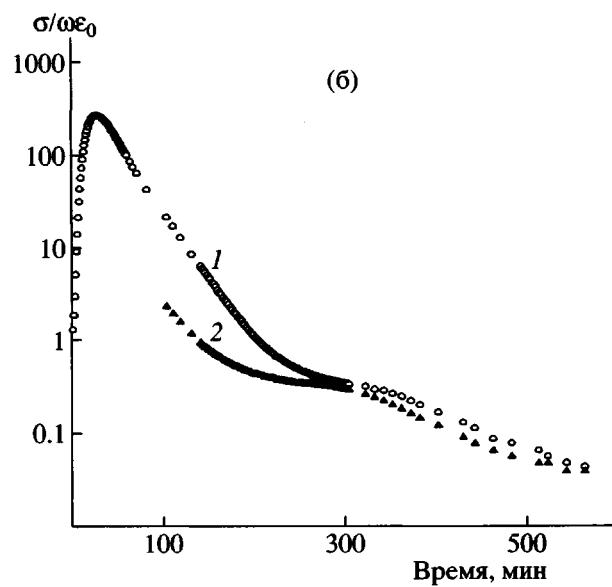
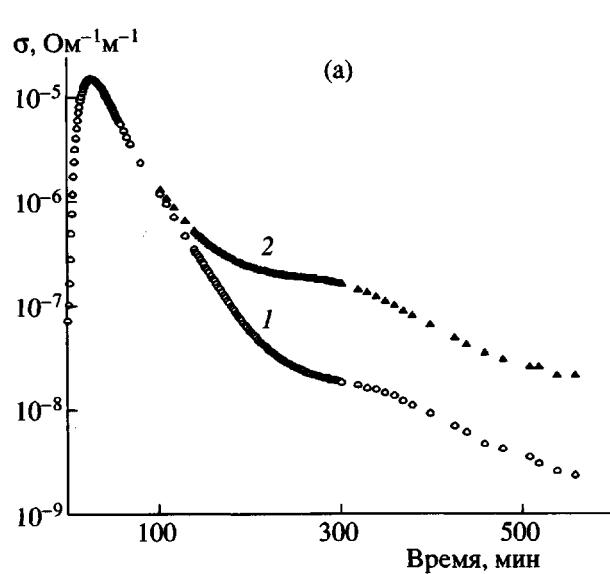


Рис. 2. Зависимости проводимости  $\sigma$  (а) и отношения  $\sigma/\omega\epsilon_0$  (б) от времени для частот 1 (1) и 10 кГц (2) при концентрации 1.63 мас. % ДМБА.

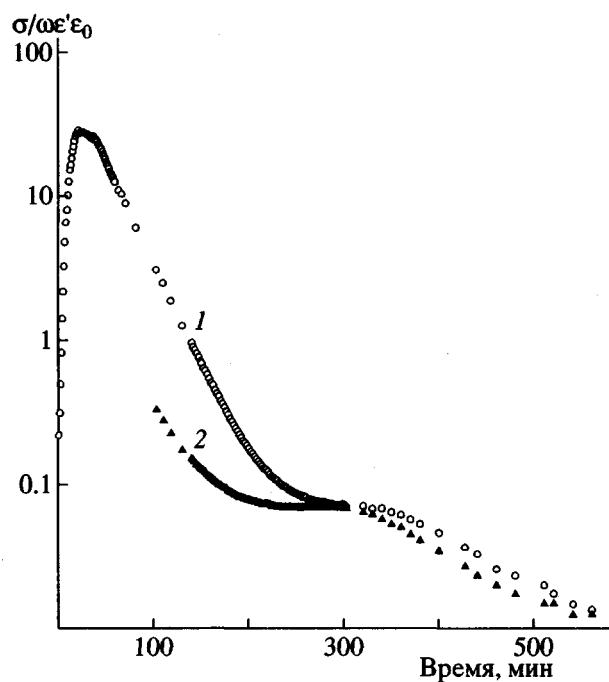


Рис. 3. Зависимость фактора потерь от времени для смеси 1.63 мас. % ДМБА на частотах 1 (1) и 10 кГц (2).

На рис. 3 для случая, представленного на рис. 2, показаны аналогичные зависимости фактора потерь от времени  $\frac{\sigma}{\omega\epsilon'\epsilon_0}(t)$ . На рис. 4 показаны зависимости действительной части  $\epsilon'$  диэлектрической проницаемости от времени для ЭАС с различной

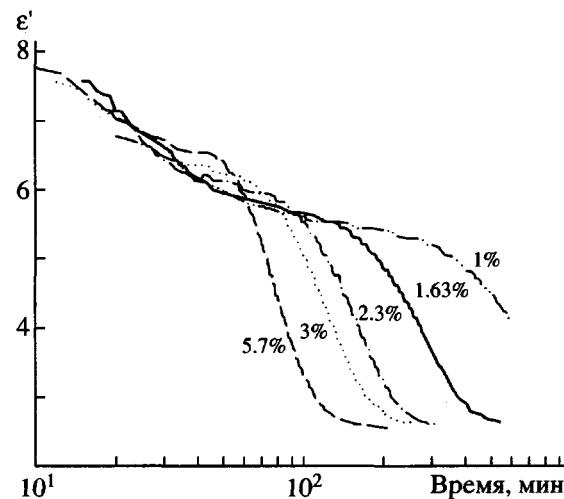


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon'$  от времени для смеси ДГЭБА + ДМБА. Цифры у кривых – концентрация ДМБА.

концентрацией ДМБА (частота 1 кГц). Видно, что положение перегиба на кривых смещается в сторону меньших времен отверждения (700, 250, 140, 120, 80 мин соответственно) при увеличении концентрации отвердителя. Величина  $\epsilon'$  практически не зависит от частоты в начале реакции (например,

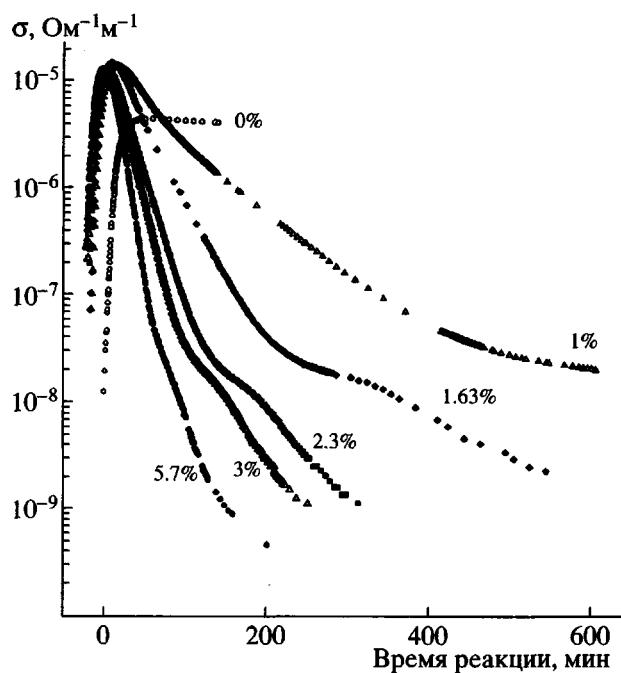


Рис. 5. Зависимость проводимости от времени для смеси ДГЭБА + ДМБА. Цифры у кривых – концентрация ДМБА. Кривая “0 %” сдвинута вправо на 15 мин.

для концентрации ДМБА 1.63 мас. % – до  $t \approx 90$ –110 мин при 1 и 10 кГц), но уменьшается (на ~20%) в период времени, близкий к соответствующей точке перегиба зависимости  $\sigma(t)$ .

На рис. 5 показаны зависимости проводимости  $\sigma(t)$  от приведенного времени реакции при частоте 1 кГц и нескольких концентрациях ДМБА. Из рисунка видно, что ДГЭБА показывает проводимость существенно ниже, чем при добавлении отверждающего агента, когда ее величина достигает  $2 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Из-за достаточно большой величины  $\tau_m$ , о чём дополнительно свидетельствует форма зависимости для кривой, соответствующей образцу без ДМБА, максимальное значение регистрируемой проводимости оказывается практически независящим от концентрации отвердителя в диапазоне 1–6 мас. %. Но влияние даже малых концентраций ДМБА существенно проявляется в возрастании скорости спада. Характерно, что при всех использовавшихся концентрациях ДМБА кривые также, как зависимости  $\epsilon'(t)$ , имели перегиб, положение которого на оси времени зависело от концентрации отвердителя. Значения  $\sigma$  не зависят от  $\omega$  на начальных участках (до перегиба), но меняются после точек перегиба.

Результаты исследования кинетики отверждения и вискозиметрии ЭАС представлены на рис. 6

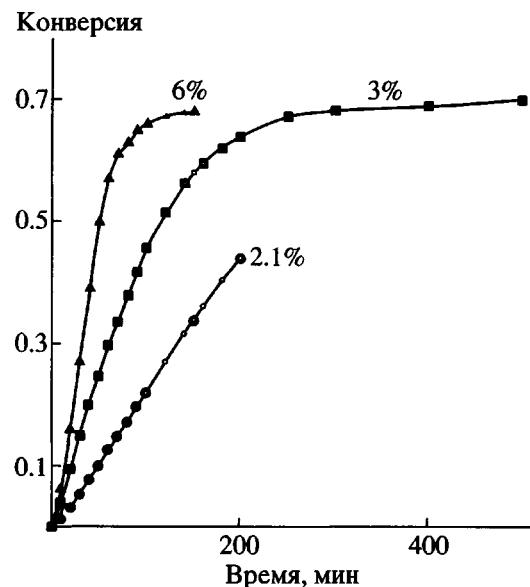


Рис. 6. Кинетика отверждения смеси ДГЭБА + ДМБА при 70°C.

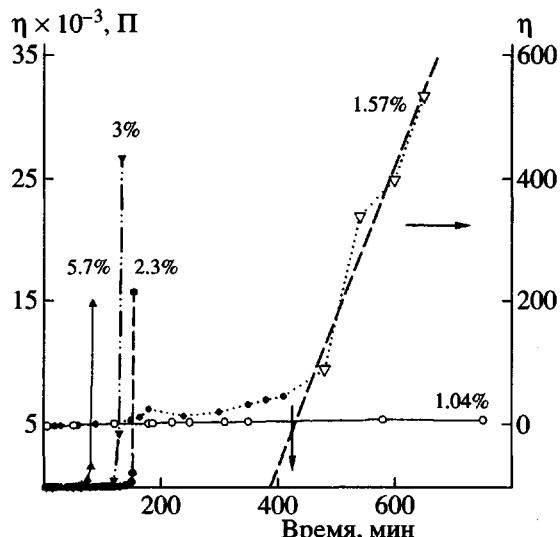


Рис. 7. Зависимость вязкости смеси ДГЭБА + ДМБА от времени при различных концентрациях ДМБА (полимеризация при 70°C). Цифры у кривых – концентрация ДМБА. Для концентраций ДМБА 1.57 и 1.04 мас. % масштаб увеличен в 5 раз. Пример экстраполяции показан для кривой 1.57 мас. % ДМБА.

и 7. Из-за застекловывания реакционной системы независимо от концентрации отвердителя реакция полимеризации практически останавливается при достижении глубины превращения ~0.7 (рис. 6). Зависимости вязкости от времени имеют обыч-

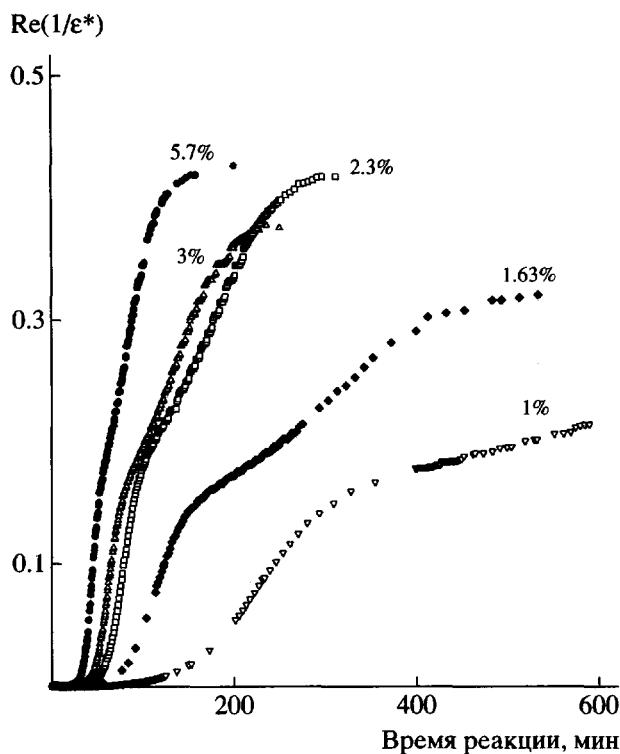


Рис. 8. Зависимость  $\text{Re}(1/\epsilon^*)$  от времени реакции для смеси ДГЭБА + ДМБА. Цифры у кривых – концентрация ДМБА.

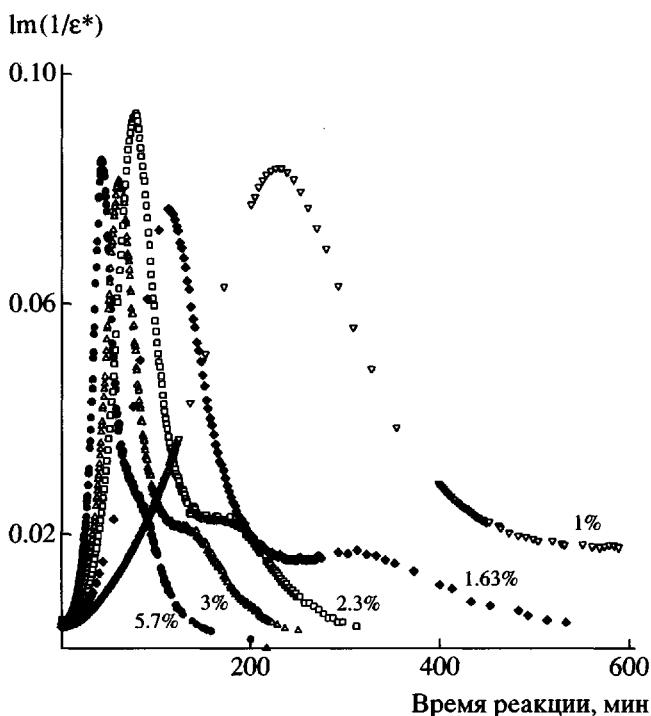


Рис. 9. Зависимость  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$  от времени реакции для смеси ДГЭБА + ДМБА. Цифры у кривых – концентрация ДМБА.

ный вид: после начального медленного нарастания вязкость резко стремится к бесконечности при достижении порога переколяции, соответствующего точке образования макрогеля в отверждаемой системе. При низких значениях концентрации отвердителя в системе этот порог за время наблюдения из-за низкой скорости реакции проявляется не совсем отчетливо (кривая 1.57 мас. % ДМБА), либо не наблюдается вовсе (кривая 1.04 мас. % ДМБА). “Критические” значения времени, соответствующие моменту образования макрогеля, определяли линейной экстраполяцией значений вязкости к нулю. Величины конверсии в этих точках получали, используя данные по кинетике отверждения.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании регистрируемого влияния частоты электрического поля на проводимость область перегиба зависимостей  $\sigma(t)$  (рис. 5) можно связать с возникновением диполей в ходе отверждения, а начальный участок – с омической проводимостью. Это означает, что природа электрической проводимости изменяется во время полимеризации из-за появления активных растущих центров – анионов [10, 11]. Такой вывод подтверждается анализом свойств действительной и минимой частей электрического модуля. Зависимости  $M' = \text{Re}(1/\epsilon^*)$  и  $M'' = \text{Im}(1/\epsilon^*)$  от времени, рассчитанные по данным рис. 4 и 5, представлены на рис. 8 и 9. Можно видеть, что  $M'$  монотонно растет, имея две точки перегиба (в это же время наблюдаются спады  $\epsilon'$ , см. рис. 4). Минимая часть на частоте 1 кГц имеет максимумы на уровне ~0.08 и точки перегиба на уровне ~0.02 (для малых концентраций ДМБА точка перегиба вырождается во второй максимум). Отметим, что и значения в максимумах и значения в точках перегиба не зависят от концентрации ДМБА, но положение и тех и других на оси времени зависит от концентрации отвердителя в смеси.

В качестве примера на рис. 10 показаны сравнительные данные по  $M'$  и  $M''$  для смеси 1.63 мас. % ДМБА на частотах 1 и 10 кГц. Видно, что действительная часть модуля (кривые 1 и 1') сильно зависит от частоты только при  $t < 150$  мин. Далее в логарифмических координатах разность кривых постоянна до  $t \approx 400$  мин и к  $t \approx 500$  мин (в пределах ошибки эксперимента) спадает до нуля. Минимая часть модуля (кривые 2 и 2') в период  $t \approx 100$ –150 мин еще зависит от частоты, но к моменту  $t \approx 250$  мин перестает меняться. Минимум у  $M''(t)$  смещается при переходе с частоты 1 к 10 кГц с  $t_{\min} \approx 270$  мин к  $t_{\min} \approx 190$  мин. Согласно данным рис. 2, проводимость у образца с концентрацией 1.63 мас. % ДМБА к моменту  $t \approx 100$ –150 мин спа-

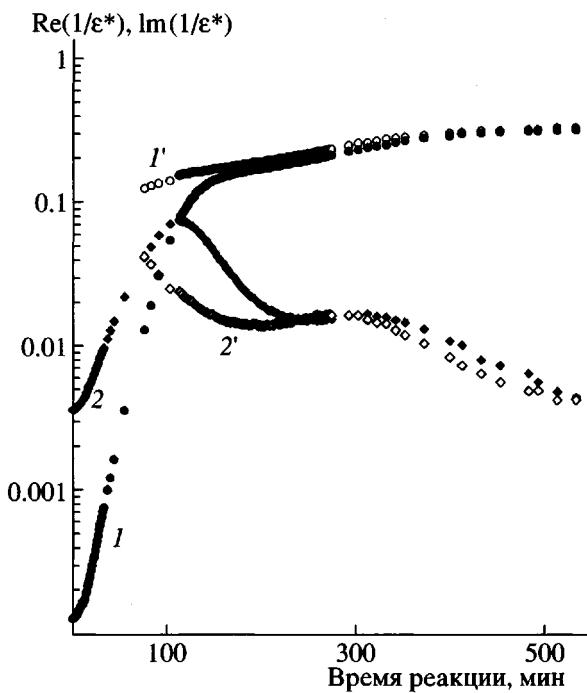


Рис. 10. Зависимость  $\text{Re}(1/\epsilon^*)$  и  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$  от времени реакции для концентрации 1.63 мас. % ДМБА: 1 –  $\text{Re}(1/\epsilon^*)$ , 1 кГц; 2 –  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ , 1 кГц; 1' –  $\text{Re}(1/\epsilon^*)$ , 10 кГц; 2' –  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ , 10 кГц.

дает почти на 2 порядка и начинает зависеть от частоты электрического поля. Ясно, что снижение проводимости по мере отверждения смеси указывает на то, что ионы становятся малоподвижными. В это же время, как указано выше,  $\epsilon'$  слабо зависит от частоты.

Из рис. 11 можно видеть, что с достаточной точностью для всех концентраций ДМБА кривые  $M''(M')$  состоят из полуокружностей при  $\text{Re}(1/\epsilon^*) < 0.15$  (области ионной проводимости) и искаженных дуг (области электрической дипольной релаксации). В качестве подтверждения формы полуокружности штрихпунктирной кривой для образца 3.3 мас. % ДМБА показана ее подгоночная функция (частота 50 Гц). Для кривой, соответствующей образцу без ДМБА, приведен лишь начальный участок. Зависимости в виде полуокружности (независимо от частоты) свидетельствуют о том, что в этой области проводимость в переменном электрическом поле равна проводимости в постоянном поле, и в каждый момент времени существует единственное время дебаевской релаксации [13]. На рисунке стрелками отмечены максимумы и диаметры аппроксимирующих полуокружностей и приведенные времена реакции, которым

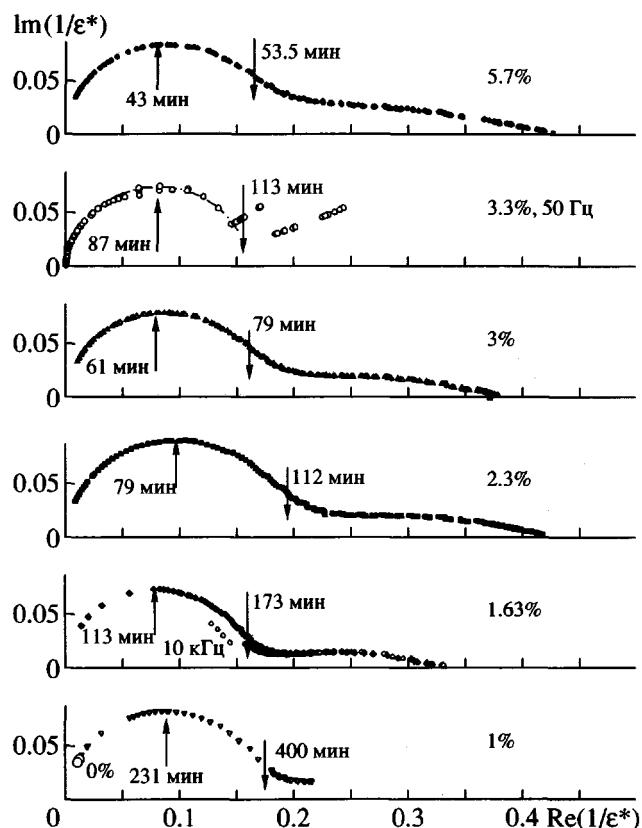


Рис. 11. Зависимость  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$  от  $\text{Re}(1/\epsilon^*)$  при разных концентрациях ДМБА в смеси. Частота для всех кривых 1 кГц, за исключением кривых с содержанием ДМБА 1.63 и 3.3 мас. %. Стрелками показаны максимумы и диаметры полуокружностей и соответствующие времена реакции. Штрихпунктирная кривая для 3.3 мас. % – аппроксимирующая полуокружность (образец не вакуумирован перед измерениями).  $T = 70^\circ\text{C}$ .

эти точки соответствуют. Время релаксации можно вычислить, исходя из данных по проводимости, принимая в максимумах полуокружностей  $\omega = 1$ . Изменения времени релаксации в ходе реакции на участках ионной проводимости представлены на рис. 12. Видно, что одинаковые  $\tau$  достигаются в разные моменты времени, в зависимости от концентрации отвердителя.

Легко заметить отличие в форме графиков  $M''(M')$ , показанных на рис. 11, и графиков для поликонденсационных систем [1–3]: полуокружности и дуги существенно перекрываются, так что  $M''$  на стыке областей заметно отличается от нуля. Этот результат свидетельствует о том, что, в отличие от поликонденсационной системы, при одинаковых частотах вклад электрической дипольной релаксации в проводимость становится заметным, когда ионная проводимость еще достаточно

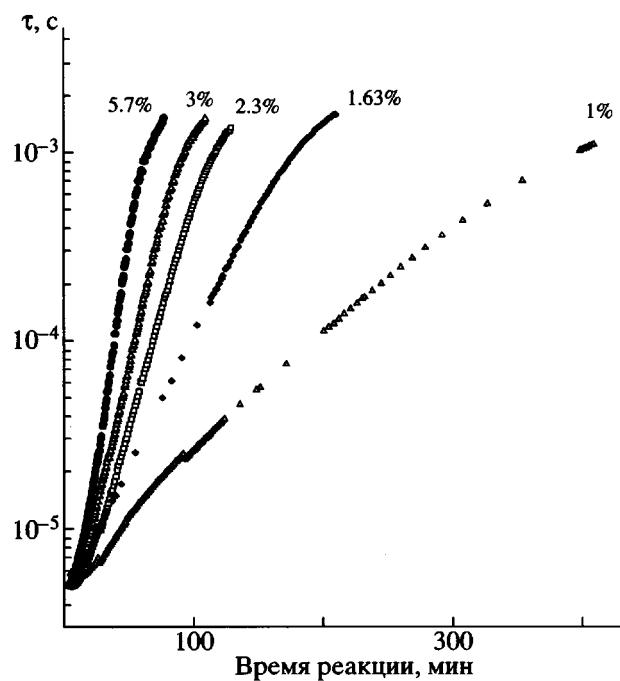


Рис. 12. Зависимость времени релаксации от времени реакции. Цифры у кривых – концентрация ДМБА.

велика, и существенно отлична от нуля. В исследуемой системе, отверждаемой по ионному механизму, электрические диполи проявляются в диэлектрических измерениях уже в районе максимума  $M'$ . Своеобразное “опережение” нарастания вклада дипольной релаксации по сравнению со спадом ионной проводимости, наблюдаемого при всех концентрациях ДМБА (рис. 11), свидетельствует о том, что за эти явления ответственны разные области образца. Можно предположить, что такое проявление “микрогетерогенности” исследуемой системы в диэлектрических измерениях, соответствует известному процессу образования микрогеля, который, согласно расчетам [11], образуется при конверсии  $\sim 0.1$ , т.е. на начальной стадии процесса отверждения. В то же время области “перекрывания” полуокружностей и дуг (рис. 11) слишком широки, и моменты начала перекрывания недостаточно четко выражены, чтобы однозначно принять такое предположение. Сделаем более детальный анализ данных рис. 5 и 11.

Представленные диаграммы рис. 11 дают возможность ограничить диапазон экспериментальных данных, где можно, как и в работе [1], предполагать справедливость моделей ионной проводимости при отверждении смеси. На рис. 13 представлены рассчитанные зависимости  $\sigma(t)$  (дан-

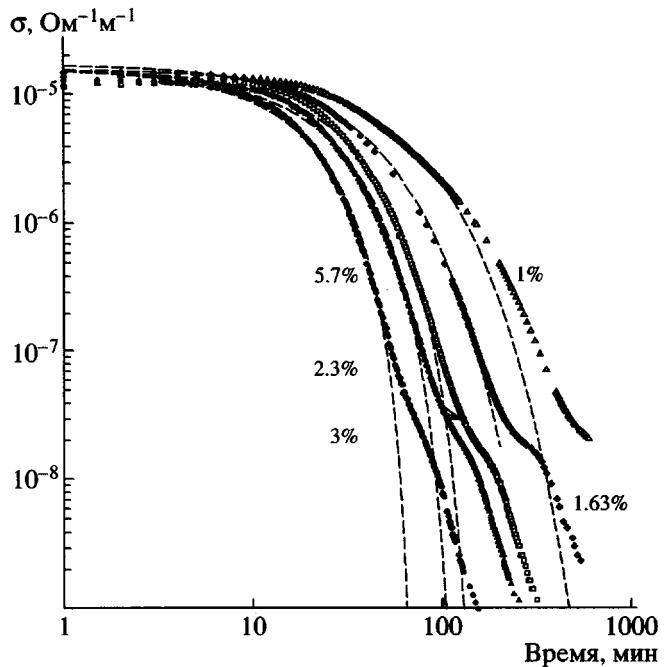


Рис. 13. Зависимость проводимости от времени. Цифры у кривых – концентрация ДМБА. Частота 1 кГц. Штриховые линии – расчет по степенному закону.

ные рис. 5) для разного состава ЭАС в логарифмических координатах. Для подгонки спадов (см. детали обработки в работе [1]) к нулевой проводимости использовали степенной закон [14] – штриховые кривые ( $t_g$  – экстраполированные значения), и сингулярную функцию [15] – кривые не показаны ( $t_0$  – экстраполированные значения). Приближения делались для времен  $t > 5$  мин, где заведомо достигалась стационарная температура образца. Верхние значения времен  $t^*$  ограничивались областями чисто ионной проводимости, определяемыми графиками рис. 11. На основании контрольных расчетов область времен  $t < t^*$  дополнительно сужалась до тех значений  $t^*$ , при которых результаты экстраполяции ( $t_g$  и  $t_0$ ) не зависели от  $t^*$ . Обе функции (степенная и сингулярная) дали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными и в пределах погрешностей эксперимента и расчетов  $t_g$  и  $t_0$  не зависели от  $\omega$ . Однако рассчитанные  $t_g$  и  $t_0$  оказались разными:  $t_g < t_0$ , но этот факт не противоречит анализу моделей в работе [13], где отмечено, что степенной закон лучше удовлетворяет эксперименту и предсказывает положение гель-точки. Зависимость значений  $t_g$  в обратных единицах от концентрации ДМБА представлена на рис. 14 (кривая  $t_{\text{cal}}^{-1}(t)$ ). Видно, что эта кривая явно не проходит через начало координат, что, вероятно, отражает

недостижимость перехода при низких концентрациях отвердителя.

Несмотря на удовлетворительное согласие степенного закона с экспериментом, необходимо отметить следующее. Оказалось, что из длинных спадов проводимости (почти на четыре порядка величины) для экстраполяции можно было использовать лишь существенно более узкие области  $t < t^*$ . Эти области сильнее сужались для меньших концентраций ДМБА, что можно видеть из рис. 13, сравнивая моменты времени, когда теоретические кривые отклоняются от экспериментальных. Следовательно, электрическая дипольная релаксация при малых концентрациях ДМБА существенно раньше конкурирует с ионной проводимостью, чем при высоких. Этот результат свидетельствует, что в процессе утверждения ЭАС диполи возникают уже при низких конверсиях смеси, но они плохо проявляются экспериментально в диэлектрических измерениях при высоких концентрациях ДМБА.

На рис. 14 представлены данные по  $t_g$  (кривая  $t_{cal}^{-1}$ ) вместе с данными по временем достижения критической вязкости  $t_\eta$  (кривая  $t_\eta^{-1}$ ) и результаты пересчета данных по  $t_g$  и  $t_\eta$  на конверсию смеси ( $\alpha_{cal}$  и  $\alpha_\eta^*$ ). Из рисунка следует, что кривые  $t_{cal}^{-1}(t)$  и  $t_\eta^{-1}(t)$  в пределах точности эксперимента близки между собой. При концентрациях 2.9–5.7 мас. % ДМБА конверсии велики (~0.6) и не зависят от концентрации отвердителя. В области низких концентраций ( $\leq 2.3$ ) конверсии трудно определяются, но они существенно ниже 0.4 (рис. 14). Экстраполяция этих данных в область нулевых концентраций ДМБА дает грубую оценку конверсии на уровне 0.1. Это соответствует расчетам конверсии, при которой начинается образование микрогеля в системе [11].

Сравнение положения точек перегиба зависимостей  $\epsilon'(t)$  и данных по экстраполяции ионной проводимости со значениями критической вязкости дает основание отнести область высоких концентраций с “постоянным” уровнем конверсии к гелеобразованию. Отметим лишь кажущееся противоречие: для перехода жидкость – гель, независимо от природы геля, следовало бы ожидать, что при низких частотах будет выполняться соотношение  $\text{tg } \delta = M''/M' = \epsilon''/\epsilon' \approx 1$  [16], а наблюдаемые значения  $\text{tg } \delta$  в точках  $t_g$  существенно ниже:  $M''/M' \approx$

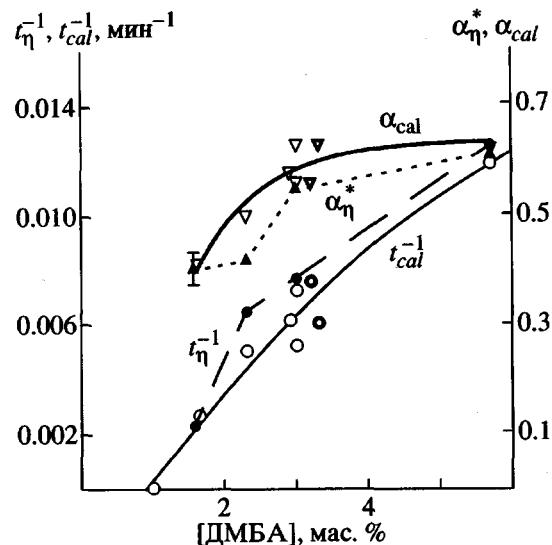


Рис. 14. Зависимости от концентрации ДМБА: кривая  $t_{cal}^{-1}(t)$  – экстраполированное время перехода (приближение вычисленных значений полиномом второго порядка – светлые кружки, двойные кружки относятся к частоте электрического поля 50 Гц); кривая  $t_\eta^{-1}(t)$  – экстраполированные значения из данных вискозиметрии; кривая  $\alpha_{cal}$  – пересчитанные значения конверсии по вычисленным моментам  $t_{cal}$  (приближение растущей экспоненциальной функцией – незаполненные треугольники, двойные треугольники относятся к частоте 50 Гц); кривая  $\alpha_\eta^*$  – критическая конверсия по данным вискозиметрии.

$\approx 0.08 \ll 1$ . Но это не противоречит предположению о гелеобразовании – точки, где диаграммы  $M''(M')$  достигают минимума (рис. 11) между полуокружностями и искаженными дугами, смещаются к большим временам и большим конверсиям при  $\omega \rightarrow 0$ . Экстраполяция показывает, что при  $\omega \rightarrow 0$  время, соответствующее максимуму диаграмм, будет приближаться к вычисленным  $t_g$  и будет выполняться условие  $\text{tg } \delta \rightarrow 1$ .

Эта ситуация близка к случаю поликонденсационной системы, для которой наблюдалось образование физического геля [1], но в отличие от нее при использованных частотах на  $t_g$  “накладывается” искаженная дуга диаграмм (рис. 11), свидетельствующая не только о наличии широкого распределения времен дипольной релаксации [17] (что естественно для не сильно отверженной ЭАС при непрерывно растущей конверсии), но и о значительной ионной проводимости ЭАС, обусловливающей “дополнительные” электрические

потери<sup>2</sup>. И хотя результат экстраполяции ионной проводимости не “чувствует” природу геля [16], анализ химических данных показывает, что в области высоких концентраций формируется химический макрогель.

В области низких концентраций пересчитанные значения конверсий слишком низки ( $\sim 0.4$ , рис. 14), чтобы предположить образование химического макрогеля<sup>3</sup>. Интерпретация этой переходной области (между формированием микрогеля и химического макрогеля) при совместном учете данных диэлектрометрии и вискозиметрии вызывает определенные трудности. При образовании новой фазы микрогеля следует ожидать конкуренции двух разно направленных процессов. С одной стороны, образование микрогеля означает появление дипольной релаксации в системе. С другой стороны, из-за сопровождающего образование микрогеля процесса микросегрегации, растущие ионы, захваченные в малоподвижном микрогеле, оказываются, по существу, исключенными из процесса переноса тока в системе. Последнее должно приводить к более быстрому падению проводимости отверждаящейся системы из-за снижения концентрации ионных частиц.

Оба предполагаемых процесса накладываются друг на друга, и это наложение во времени тем больше, чем выше концентрация образовавшегося микрогеля. Чем больше появляется дипольных релаксаторов, тем больше растущих ионов оказываются иммобилизованными в микрогелевых частицах. Подобное наложение процессов дипольной релаксации и ионной проводимости будет возрастать с повышением концентрации отвердителя, приводящего к увеличению скорости обоих процессов. Поэтому естественно высокую ионную проводимость связывать с высокой подвижностью ионов в микрофазе золя, а ответственными за электрическую дипольную релаксацию (рис. 11) считать формирующиеся микрогетерогенные структуры зарождающегося макрогеля [6–8, 18].

Таким образом, основные физические процессы – образование микрогеля, микрофазовое разделение и образование макрогеля, имеющие место при отверждении диэпоксидов по анионному

<sup>2</sup> Свойства этих дополнительных потерь близки к случаю поликонденсационной системы с добавками бутадиенакрилонитрильного каучука с концевыми аминогруппами Нусаг-16 [3, 9], вызывающего фазовое разделение.

<sup>3</sup> В ходе реакции отверждения имеет место интенсивная передача цепи на мономер с образованием гидроксильных групп, а их участие может, в принципе, приводить к формированию физической сетки, т.е. к образованию “физического”, а не “химического” геля.

механизму, могут быть достаточно надежно детектированы методом диэлектрометрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1707.
- Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.М., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1228.
- Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1699.
- Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 4. № 4. С. 624.
- Rosenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Irzhak V.I. // Wiley Polymer Networks Group Review. 1999. V. 2. P. 413.
- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
- Rosenberg B.A., Irzhak V.I. // Macromol. Symp. 1995. V. 93. P. 227.
- Rosenberg B.A., Irzhak V.I. // Synthesis, Characterization, and Theory of Polymeric Networks and Gels / Ed. By Aharoni S. New York, London: Plenum Press, 1992. P. 147.
- Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // Структура и динамика молекулярных систем. Матер. VI Всерос. конф. “Яльчик-99”, Казань; Москва; Йошкар-Ола, 1999. С. 206.
- Rosenberg B.A. // Adv. Polymer. Sci. 1985. v. 75. P. 113.
- Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 32. № 4. С. 591.
- Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А. // Журн. физ. химии. 2000 (в печати).
- Johari G.P. // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Es. by Ellis B. London: Blackie and Sons, 1993. P. 175.
- Mangion M.B.M., Johari G.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 2. P. 1621.
- Parthun M.G., Johari G.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. P. 655.
- Alili L., van Turnout 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.
- Лущайкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
- Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.

**Dielectrometric Study of the Ionic Polymerization of Diepoxyamines**

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

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

**Abstract**—The kinetics of bisphenol A diglycidyl ester curing under the action of dimethylbenzylamine was studied by measuring variation in the dielectric properties, conductivity, and viscosity of this (initially highly conducting) mixture. Analysis of the time and frequency dependence of the real and imaginary parts of the inverse dielectric permittivity shows evidence of a considerable overlap of the regions of ionic conductivity and electric dipole relaxation in the course of curing. The critical conversion values determined from the ionic conductivity and viscometric data show good mutual correlation, being independent of the curing agent concentration in the 3–6 wt % interval and sharply decreasing below 2.5 wt %. The results are interpreted assuming that a drop in the ion conductivity at high amine concentrations is caused by a chemical macrogel formation. At low amine concentrations, a decrease in the ionic conductivity component and the competitive contribution of dipole relaxation to the total conductivity are related to the formation of microheterogeneous structures, probably, the gel precursors.