

ПОЛИМЕРНЫЕ
СЕТКИ

УДК 539.213.2;541.64

ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ СШИВКИ ГУСТОСЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА
С УЧЕТОМ ЖЕСТКОСТИ ФРАГМЕНТА ЦЕПИ МЕЖДУ УЗЛАМИ СЕТКИ

© 2019 г. Е. С. Жаворонок^{а,*}, И. Н. Сенчихин^б

^аМИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
119454 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

* e-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2019 г.

После доработки 02.04.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Исследованы трехмерные густо сшитые сетки, полученные из эпоксидных олигомеров и аминных отвердителей различной природы и молекулярной массы. Для гипотетических полимеров, звенья которых соответствуют фрагментам цепей между узлами сеток, рассчитаны величины сегмента Куна. На основании этих значений, принимая во внимание стехиометрическое соотношение фрагментов сетки, определена ее средняя жесткость. Показано, что учет средней жесткости сетки позволяет однозначно связать температуру стеклования и среднюю молекулярную массу фрагмента цепи между узлами сшивки.

DOI: 10.1134/S2308113919040156

ВВЕДЕНИЕ

Сетчатые полимеры различной природы и плотности сшивки широко применяют в современных композиционных материалах [1–4]. По Л. Сперлингу [5], их классифицируют на АВ-полимеры (общие сетки) и взаимопроникающие сетки, а по В.И. Иржаку [1] в зависимости от плотности сшивки выделяют густо сшитые и редко сшитые сетки. Концентрация узлов сетки в последнем случае больше 10^{-3} моль/см³. Сетчатые полимеры получают путем различных превращений мономерных или олигомерных соединений [3, 4, 6, 7]. В зависимости от природы исходных веществ, а также механизма сеткообразования возможно формирование сеток различного типа и плотности сшивки. Большой интерес вызывают густосшитые общие сетки, типичными представителями которых являются сетки на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) [8, 9].

Основной топологической характеристикой сетки является плотность сшивки, выражаемая концентрацией эффективно сшитых цепей в единице объема n_c , мольной долей сшитых мономерных единиц в полимере X_c или молекулярной массой фрагмента между узлами сшивки M_c . Эти величины взаимосвязаны, и для их экспериментальной

оценки (на примере M_c) известно три основных подхода:

1) по температуре стеклования – уравнение Нильсена [10]:

$$T_g - T_{g^\infty}^{lin} = \frac{k_N}{M_c}, \quad (1)$$

где $T_{g^\infty}^{lin}$ – температура стеклования линейного полимера, отличающегося от сшитого только отсутствием сшивок; k_N – универсальный для полимеров коэффициент, равный 39 кг К/моль;

2) по модулю эластичности – уравнение Гута–Джеймса–Марка [11] и его модификации [12, 13]:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{в.э}} \quad (2)$$

где ρ – плотность сшитого полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура; $E_{в.э}$ – равновесный модуль высокоэластичности;

3) по степени набухания в растворителе – уравнение Флори–Ренера [14, 15] и его аналоги, например [16]:

$$\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 = \frac{\rho V_1}{M_c} \left(\frac{2\varphi_2}{f} - \varphi_2^{1/3} \right). \quad (3)$$

Здесь φ_2 – объемная доля полимера в равновесно набухшем образце; χ_1 – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимера с растворителем; V_1 – парциальный мольный объем растворителя; f – функциональность сетки (количество цепей, исходящих из узла сетки).

Однако эти подходы предложены для редко сшитых сеток (вулканизованных каучуков) в высокоэластическом состоянии: считается, что результаты расчетов адекватны при $M_c > 5 \times 10^3$ [10], тогда как M_c большинства эпоксидных сеток на основе диановых ЭО не превышает $(0.5–1.0) \times 10^3$. В связи с этим в случае густо сшитых сеток исследователи вводят в уравнения (1)–(3) различные поправочные коэффициенты, зависящие от характеристик исходных олигомеров для синтеза сетки [17], параметров самой сетки [10, 18, 19] и других факторов. Ранее в работе [20] мы показали, что для густосшитых эпоксиаминных систем между изменением температуры стеклования вследствие отверждения и значением M_c “идеальной” сетки, вычисленной на основании ее химической структуры, существует корреляция, подобная уравнению Нильсена (1):

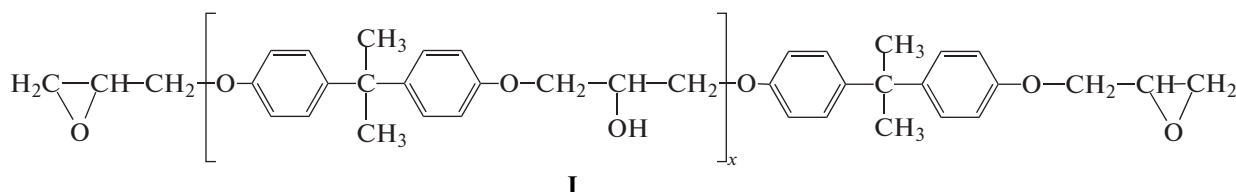
$$T_g - T_{g0} = \frac{k_{\Sigma}}{M_c} \quad (4)$$

(T_{g0} – температура исходной смеси олигомеров до начала отверждения; k_{Σ} – параметр, зависящий от природы эпоксиаминной системы).

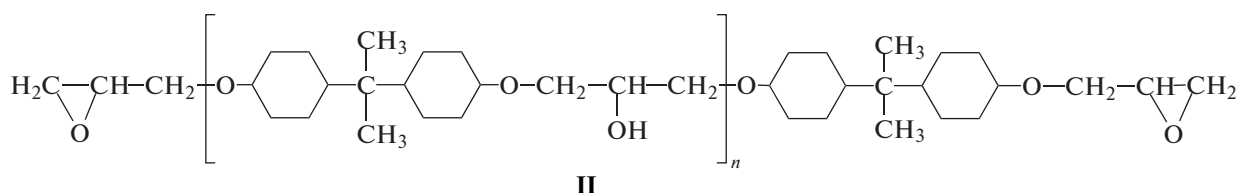
На основании данных ряда работ [21–23] можно предположить, что, кроме M_c , на свойства густосшитой сетки (в частности, T_g) оказывает влияние жесткость фрагмента между узлами сшивки. Для эпоксиаминных сеток она определяется природой исходных ЭО и отвердителя. В связи с этим цель настоящей работы – поиск корреляции между жесткостью фрагментов макромолекулярных цепей между узлами сшивки и параметром k_{Σ} уравнения (4) для обеспечения возможности независимого расчета данной константы. Получение подобных закономерностей имеет особое значение для характеристики ультратонких полимерных пленок и поверхностных слоев сетчатых полимеров, с использованием известных методов определения T_g (например, работа [24]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили эпоксидные олигомеры различной природы и молекулярной массы: диановый ЭО Epikote 828



и циклоалифатический ЭО на основе гидрированного дифенилолпропана Eponex 1510



производства группы компаний “Hexion” (США), а также глицидиловые эфиры олигооксипропилендиола Лапроксид 702

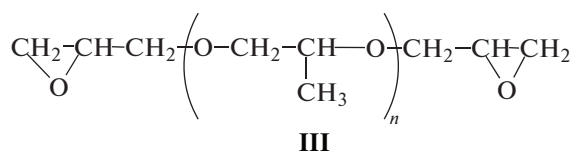


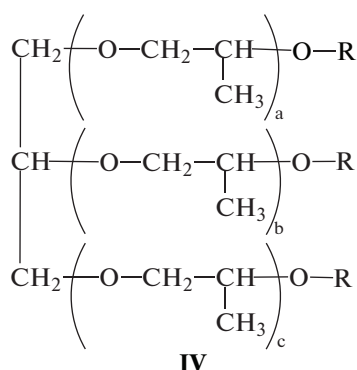
Таблица 1. Основные характеристики эпоксидных олигомеров и аминных отвердителей

Эпоксидный олигомер	M_n	$n (a + b + c)$	$f_{\text{Эп}}/f_{\text{ОН}}/f_{\text{NH}}$
Epikote 828	376	0.12	1.99/0.13/–
Eponex 1510	428	0.26	1.99/0.27/–
Лапроксид 702	961	14.3	1.99/0.01/–
Лапроксид 703	732	8.68	2.43/0.57/–
Jeffamine D-230	230	2.7	–/–/3.99
4,4'-Диаминодифенилсульфон	248*	0	–/–/4.00

Примечание. $f_{\text{Эп}}/f_{\text{ОН}}/f_{\text{NH}}$ – средняя функциональность по эпоксидным, amino- и гидроксильным группам соответственно.

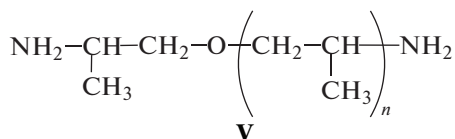
* Молекулярная масса индивидуального соединения.

и олигооксипропилентриола Лапроксид 703

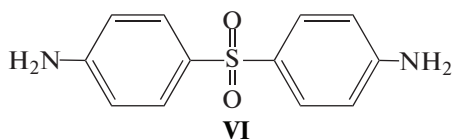


где R: $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{—CH}_2$ или $\sim\text{H}$

производства Общества с ограниченной ответственностью “Научно-производственное предприятие “Макромер” (Россия). Основным отвердителем этих ЭО был олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230



производства “Huntsman Corporation” (США). Дополнительно использовали результаты определения T_g для системы Epikote 828 ($n = 0.14$)–4,4'-диаминодифенилсульфон из работы [25]



Основные характеристики объектов исследования приведены в табл. 1.

Индивидуальные ЭО предварительно вакуумировали, причем Epikote 828 перед этим выдерживали в течение 3 ч при 60°C для удаления кри-

сталлитов. Бинарные смеси ЭО приготавливали механическим смешением индивидуальных олигомеров при естественных условиях также с последующим вакуумированием. Системы для отверждения готовили смешением ЭО или их смесей со стехиометрическим количеством отвердителя в расчете на общее содержание эпоксидных групп.

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе “DSC Q-100” (“TA Instruments”, США) в динамическом режиме при постоянной скорости нагревания $w^+ = 10$ град/мин в диапазоне температур от -100 до $+250^\circ\text{C}$. В таких условиях термодеструкция образца отсутствовала. При первом сканировании получали термограмму, характеризующую исходную смесь олигомеров, а при повторном сканировании того же образца – полностью отвержденную систему. Для определения кинетических зависимостей M_c отдельную серию образцов исследовали после предварительного прогревания во внешнем термостате в течение фиксированного времени, как описано в работе [26]. Экспериментальные данные

Таблица 2. Размер сегмента Куна A , рассчитанный по методике [30, 31] для гипотетических полимеров со звеньями, соответствующими фрагментам между узлами сшивки, образованными ЭО или амином

Фрагмент цепи	Соответствующий олигомер	S	$L, \text{Å}$	$A, \text{Å}$
	Epikote 828	0.30	17.4 ± 0.3	5.2 ± 0.3
	Eponex 1510	0.21	17.2 ± 0.3	3.6 ± 0.3
	Лапроксид 703	0.22	14.4 ± 0.3	3.2 ± 0.3
	Лапроксид 703	0.18	19.4 ± 0.3	3.5 ± 0.3
	Лапроксид 702	0.05	62.1 ± 0.5	3.4 ± 0.5
	Jeffamine D-230	0.32	10.8 ± 0.2	3.4 ± 0.2
	Jeffamine D-230	0.24	14.4 ± 0.3	3.4 ± 0.3
	4,4'-Диамино- дифенилсульфон	3.04	10.0 ± 0.2	30.3 ± 0.2

Примечание. S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, вычисляемое из совокупности функций угла поворота оси вращения ковалентных связей в исследуемом фрагменте; L – длина проекции мономерного звена на направление максимально вытянутой цепи.

обрабатывали с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 v.4.4.

Расчет углов поворота оси вращения ковалентных связей и длины проекции мономерного звена на направление максимально вытянутой цепи для фрагментов эпоксиаминной сетки осуществляли с помощью пакета программ ChemBio3D 11.0. Перед проведением расчета для каждого фрагмента выполняли оптимизирующую процедуру MM2-Minimize.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [20] мы показали, что для густо сшитых эпоксиаминных систем между параметром k_{Σ} уравнения (4) и температурой стеклования полностью

сшитого полимера $T_{g\infty}$ или разницей ($T_{g\infty} - T_{g0}$) наблюдается линейная корреляция. Также известно, что для большого числа полимеров температура стеклования пропорциональна параметру, характеризующему жесткость макромолекул [21, 27]. Таким параметром может быть величина, обратная размеру статистического сегмента полимерной цепи A (сегмента Куна) [28, 29], нахождение которой даст возможность независимого расчета k_{Σ} .

Однако экспериментальная оценка A для фрагментов между узлами сшивки встречает существенные затруднения, связанные с тем, что фрагмент определенного вида невозможно исследовать изолированно от других фрагментов, составляющих сетку. По этой причине мы решили

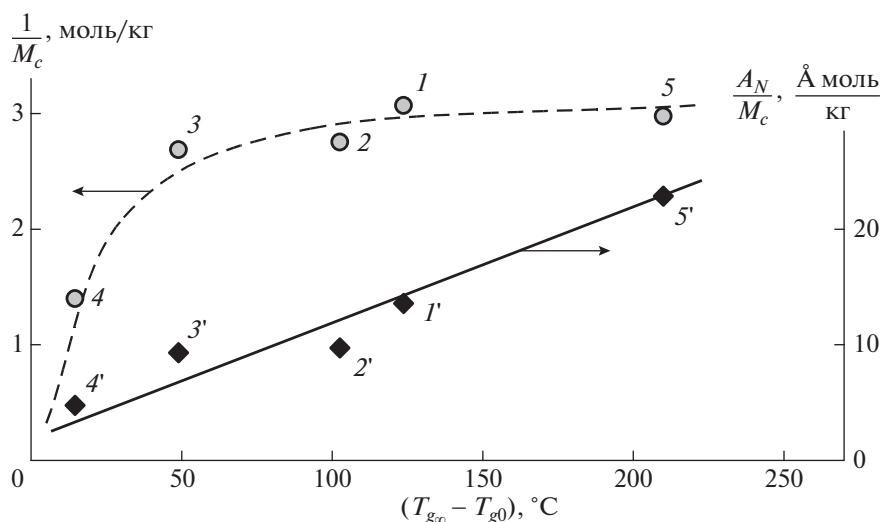


Рис. 1. Корреляция между разницей температур ($T_{g\infty} - T_{g0}$) и величиной M_c без учета (1–5) и с учетом (1'–5') параметра, характеризующего среднюю жесткость фрагментов между узлами сшивки. ЭО: Ерикоте 828 (1, 1'), Еронех 1510 (2, 2'), Лапроксид 703 (3, 3'), Лапроксид 702 (4, 4'), отвердитель Jeffamine D-230; 5, 5' – расчет по литературным данным для системы диановый ЭО Ерикоте 828 ($n = 0.14$)–4,4'-диаминодифенилсульфон [25].

рассчитать данную величину по методике [30, 31] для гипотетических линейных полимеров, звенья которых соответствуют отдельным фрагментам эпоксиаминной сетки. В основе расчета лежит модель цепи с фиксированными валентными углами, для которой предположено свободное вращение ковалентных связей относительно осей вращения. Для фрагментов полимеров, заключенных между узлами густой сетки, мы пренебрегли сближением несоседних атомов цепи, зафиксированной между узлами сшивки, что позволило избежать использования более сложных методов. Суть методики состоит в расчете числа S мономерных звеньев в сегменте Куна

$$\frac{1}{S} = \sum_i^m \left(\frac{1}{S_i} \right) \quad (5)$$

$$S_i = \frac{1 + \cos \theta_i}{1 - \cos \theta_i} / \left(\cos \frac{\theta_i}{2} \right)^2 \quad (6)$$

(θ_i – угол поворота оси вращения) и вычислении величины сегмента Куна A с использованием длины проекции мономерного звена на направление максимально вытянутой цепи L :

$$A = SL \quad (7)$$

Фрагменты, для которых вели расчет, представляют собой остатки молекул ЭО или отвердителя. Результаты приведены в табл. 2.

Поскольку эпоксиаминная сетка представляет собой совокупность неодинаковых фрагментов между узлами, целесообразно характеризовать ее усредненной характеристикой жесткости $\frac{1}{A_N}$.

Этот параметр мы рассчитывали, исходя из мольного соотношения фрагментов конкретной сетки, которое определяется стехиометрией (исходным соотношением ЭО и отвердителя):

$$\frac{1}{A_N} = \sum \frac{v_i}{A_i} \quad (8)$$

(v_i – мольная доля i -го фрагмента в сетке).

Учет данного параметра в уравнении (4) позволил прийти к новому уравнению

$$T_g - T_{g0} = k'_\Sigma \frac{A_N}{M_c}, \quad (9)$$

где k'_Σ – константа, не зависящая от природы эпоксиаминной системы; $k_\Sigma = k'_\Sigma A_N$.

Результаты наших расчетов показывают, что при учете средней жесткости фрагментов между узлами сшивки величина k'_Σ практически постоянна (рис. 1). Таким образом, выбор данной константы должен определяться именно природой олигомеров, образующих сетку.

Для эпоксиаминных систем, согласно данным табл. 1 и рис. 1, $k'_\Sigma = 9.9 \pm 0.9$ кг К/(моль Å). Для трехмерных полимеров иной природы могут быть проведены аналогичные расчеты на основании структуры идеальной сетки, причем получение такой константы весьма вероятно.

Уравнения (4) и (9) позволяют определить адекватную величину M_c , тогда как оценка по уравнениям типа (1) для ряда эпоксиаминных сеток дает сильно завышенную величину: например, для стехиометрической сетки на основе Лапроксида 703 и Jeffamine D-230 – почти 800 вме-

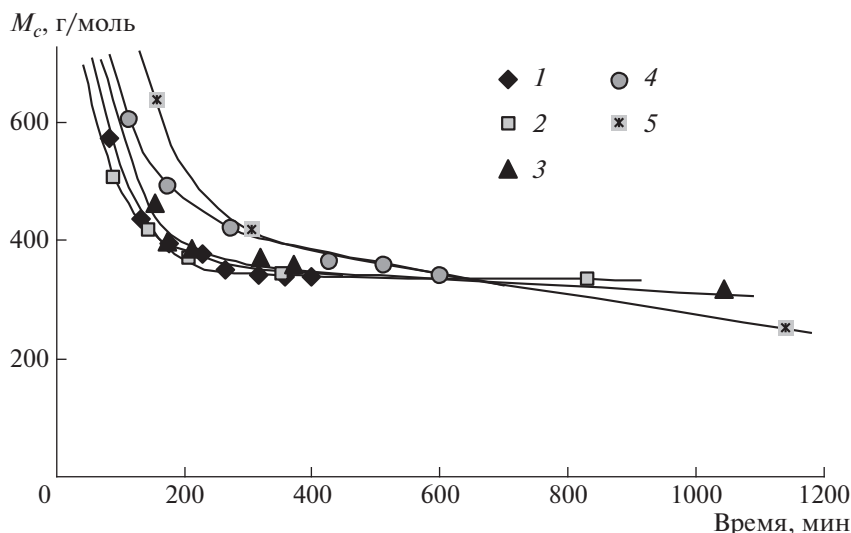


Рис. 2. Изменение средней молекулярной массы фрагмента цепи между узлами сшивки после гели-точки при отверждении смесей Эрикоте 828–Лакроксид 703 олигооксипропилендиамином Jeffamine D-230 при 80°C. Содержание Лакроксид 703 в смеси с Эрикоте 828 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 мас. % (5).

сто реальных ≈ 340 . Если природа фрагментов, образующих сетку, известна, мы считаем целесообразным рассчитать величину A_N и использовать уравнение (9). В противном случае, если известен диапазон изменения температуры стеклования вследствие отверждения, или хотя бы значение $T_{g\infty}$, следует выбирать параметр k_{Σ} на основании корреляций, приведенных в работе [20] (уравнения (9) и (10)). Таким образом, полученные закономерности можно использовать для контроля плотности полимерной сетки после гели-точки (рис. 2). Экспериментальные данные, полученные при разных режимах отверждения для стехиометрических смесей Эрикоте 828–Лакроксид 703–Jeffamine D-230, свидетельствуют о том, что M_c после гели-точки, как правило, не превышает 600–800, т.е. соответствует двум–трем молекулам исходных олигомеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенной работы дают возможность оценить вклад жесткости фрагмента цепи между узлами сшивки густосетчатого эпоксиаминного полимера в значение температуры стеклования сетки. Учет параметра, характеризующего среднюю жесткость сетки, позволил получить универсальное уравнение для эпоксиаминных систем, связывающее температуры стеклования исходной смеси олигомеров и полностью сшитой сетки со средней молекулярной массой и средней жесткостью фрагментов цепи между узлами сшивки. На наш взгляд, изложенный подход может быть распространен на другие термореактивные системы, образующие густо сшитые поли-

мерные сетки. Кроме того, он особенно актуален для характеристики ультратонких сшитых полимерных пленок и поверхностных слоев объемных сетчатых полимеров.

Часть экспериментальной работы была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 18-79-00114).

Авторы выражают благодарность Л.Н. Андреевой (ИВС РАН) за онлайн-консультации в системе ResearchGate.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Fink J.K. Reactive polymers. Fundamentals and applications. A concise guide to industrial polymers. Norwich, New York: William Andrew Publ., 2005. P. 139.
3. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989.
4. Кербер М., Виноградов В., Головкин Г., Горбаткина Ю., Крыжановский В., Куперман А., Симонов-Емельянов И., Халиулин В., Бунаков В. Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии. М.: Профессия, 2008.
5. Sperling L.H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York; London: Plenum Press, 1981.

6. *Иржак В.И.* Топологическая структура полимеров. Казань: Изд-во Казанского нац. исслед. технол. ун-та, 2013.
7. *Иржак В.И.* Структурная кинетика формирования полимеров. СПб.: Лань, 2015.
8. Epoxy polymers. New Materials and Innovations / Ed. by *J.-P. Pascault, R.J.J. Williams*. New York: Wiley-VCH, 2010.
9. *Dornbusch M., Christ U., Rasing R.* Epoxy resins. Hannover: Vincentz Network GmbH, 2016.
10. *Nielsen L.E.* // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 1969. V. 3. № 1. P. 69.
11. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
12. *Pearson R.A., Yee A.F.* // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 2571.
13. *Chatterjee A., Gillespie (Jr.)* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. P. 665.
14. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968.
15. *Alger M.* Polymer Science Dictionary. London: Chapman & Hall, 1997.
16. *Соловьев М.Е., Ивашковская Т.К., Раухваргер А.Б., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 731.
17. *Banks L., Ellis B.* // Polymer. 1982. V. 23. № 10. P. 1466.
18. *Lesser A.J., Crawford E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. № 2. P. 387.
19. *Pearson R.A., Yee A.F.* // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 2571.
20. *Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Roldugin V.I.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 6. P. 449.
21. *Привалко В.П., Липатов Ю.С.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2733.
22. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 837.
23. *Привалко В.П., Липатов Ю.С.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2733.
24. *Рудой В.М., Дементьева О.В., Яминский И.В., Сухов В.М., Карцева М.Е., Огарев В.А.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 6. С. 823.
25. *Min B.-G., Stachurski Z.H., Hodgkin J.H.* // Polymer. 1993. V. 34. № 23. P. 4908.
26. *Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Kolesnikova E.F., Chalykh A.E., Kiselev M.R., Roldugin V.I.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 4. P. 235.
27. *Привалко В.П.* Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
28. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
29. *Strobl G.* The Physics of Polymers. Concepts for Understanding their Structures and Behavior. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007.
30. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
31. *Okatova O.V., Andreeva I.N., Strelina I.A., Ul'yanova N.N., Leykin A.Yu., Rusanov A.L.* // Polymer Science C. 2010. V. 52. № 1. P. 17.