

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭПОКСИ-АМИННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.А. Ломовской, В.И. Ролдугин

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com*

Работа посвящена изучению процессов, протекающих в густосшитых сетчатых полимерах различного строения при наложении внешнего механического воздействия.

В качестве объектов для исследования выбраны эпокси-аминные полимеры, полученные отверждением олигооксипропилендиамином (Jeffamine D230, $M_n=230$, $f_{NH}=4.0$) смесей дианового эпоксидного олигомера (ЭО) марки Epikote 828 ($M_n=375$, $f_{ЭП}=1.99$) и алифатического полифункционального ЭО марки Лапроксид 703 ($M_n=732$ и $f_{NH}=2.43$). ЭО смешивали в широком диапазоне соотношений, а отвердитель вводили в стехиометрическом соотношении в расчете на общее содержание эпоксидных групп в смеси ЭО. Отверждающиеся образцы выдерживали в термошкафу в течение заданных температуры и времени (согласно ранее рассчитанным ТТТ-диаграммам) до получения максимальной степени сшивки. Исследования теплофизических свойств проводили на приборе TA Instruments DSC Q100 (США). Механические испытания проводили на приборах TA Instruments DMA Q800 (США) и Netzsch DMA 242 (Германия) а также на крутильном маятнике в диапазоне температур -150 ÷ 120 °С. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V.4.7A).

В работе изучены и количественно охарактеризованы температурные зависимости логарифмического декремента затухания (спектры внутреннего трения) для систем различного состава. Были выявлены две основные группы пиков, соответствующие протеканию процессов α - и β - релаксации. Пики (различной интенсивности) в низкотемпературной области (-180 ÷ -150 °С) с энергиями активации (рассчитанными из спектров внутреннего трения и, независимо, по данным ДМА) 30 ÷ 45 кДж/моль, по-видимому, связаны с мелкомасштабным движением отдельных фрагментов полимеров. Интенсивные пики в области (-70 ÷ $+10$ °С для системы J1703–J230, $+40$ ÷ $+100$ °С для системы E828–J230) явно связаны с крупномасштабными процессами. Сопоставление с данными ДСК позволило сделать вывод, что в данной области температур имеет место расстекловывание сшитого полимера (о крупномасштабном движении в этой области свидетельствуют высокие значения E_{Tg} , рассчитанные по данным метода ДСК).

В докладе проводится анализ интенсивности и формы наблюдаемых пиков релаксации для систем различного состава и содержания фрагментов различной природы в структуре сетки. Обсуждается взаимосвязь процессов α - и β - релаксации. В частности, показано, что в расстекловывание густосшитого сетчатого полимера на основе рассмотренных олигомеров и отвердителя одновременно вовлечено участие многих участков полимерной сетки. Каждому такому «высвобождению» подвижности соответствует свой активационный переход и определенный релаксирующий структурный элемент сетки; освобождение подвижности в области расстекловывания невозможно без предварительной разморозки подвижностей окружающих групп цепей.