

УДК 678.01:53 + 678.01.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННОЙ
ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА

В. Ф. Чуваев, Л. В. Иванова, П. И. Зубов

Растворы ненасыщенных полиэфирных смол, применяемые для получения полиэфирных покрытий, принадлежат к системам, образующим структуру твердого покрытия без потери жидкой фазы. Процесс структурообразования в такой системе представляет собой совместную полимеризацию смолы и растворителя, инициируемую введением добавок, содержащих свободные радикалы. Подобное образование пространственного полимера в растворе связано с изменением подвижности его кинетических элементов.

Этот процесс может быть изучен методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который находит все большее применение для исследования кинетики различных реакций в полимерах [1]. В ряде работ [2—4] было показано, что изучение спектров ЯМР, соответствующих различным периодам образования пространственной структуры в полимере, может дать сведения о характере и длительности процесса. Применение ЯМР в таких исследованиях основано на отличии на несколько порядков частоты корреляции протонов, входящих в звенья сетки, от частоты корреляции протонов незатвердевшей фазы. Это позволяет разделить линию поглощения, полученную в любой момент отверждения, на две области и по ним судить о ходе реакции.

Экспериментальная часть

В нашей работе начато исследование кинетики сополимеризации стирола с четырехкомпонентным полиэфиром, содержащим этиленгликоль, диэтленгликоль, фталевую и малеиновую кислоты. Для приготовления образцов четырехкомпонентную полиэфирную смолу совмещали со стиролом в соотношении 3:1. В начале опыта к раствору добавляли ускоритель — нафтенат кобальта (0,05% от веса раствора) и инициатор — гидроперекись кумола (4,5%). Время отверждения отмечали с момента введения инициатора. Реакцию проводили при 20 и 30°. Объем образцов 0,4 см³.

В процессе отверждения записывали производные линий поглощения и измеряли спин-спиновое время релаксации (T_2). Время релаксации T_2 измеряли методом спин-эха. Спектрометр для записи широких линий и спин-эхо спектрометр построены в ИФХ АН СССР. Спектрометр для широких линий состоит из постоянно-го магнита с напряженностью поля $H = 5500$ гаусс (неоднородность 0,03 гаусс/см) и обычной схемы регистрации с записью на самописец. Генератор радиочастоты и детектор сигналов ЯМР собраны по схеме Робинсона [5].

Уровень радиочастотного напряжения на рабочем контуре устанавливали при записи 0,1 в. Скорость прохождения линии 1 гаусс/мин. Постоянное магнитное поле модулировалось с частотой 81 гц. Амплитуда модуляции при записи всей линии — 0,1 гаусс, при записи узкой компоненты — 0,01 гаусс. Запись спектров производили с интервалами 1 час по ходу отверждения полимера. В спин-эхо спектрометре используется тот же магнит, что и в установке для записи спектров поглощения.

Спин-эх спектрометр позволяет измерить T_1 и T_2 от $1 \cdot 10^{-4}$ сек. до многих секунд. Длительность 90°-ного импульса 5 мсек. Время насыщения приемника 10 мсек., ширина полосы пропускаемых частот 200 кгц. На спектрометре были проведены контрольные измерения T_1 и T_2 глицерина и этилового спирта. Полученные значения хорошо совпадают с известными в литературе.

Спин-спиновое время релаксации T_2 измеряли по методу Хана [6] (90°-ный импульс — τ — 180°-ный импульс), где τ — интервал между импульсами: при этом T_2 находится из уравнения:

$$L = L_{\max} \exp(-2\tau/T_2),$$

где L — измеряемая амплитуда эха при переменном τ ; L_{\max} — амплитуда эха при τ , близком к нулю.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показано изменение производной линии поглощения по мере отверждения. Площадь под интегральной линией поглощения пропорциональна числу протонов в образце. Пренебрегая весьма незначительной потерей в весе образца при отверждении,

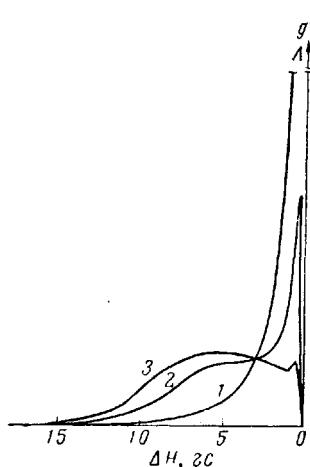


Рис. 1. Изменение первой производной линии поглощения в зависимости от времени отверждения при 20°

Время отверждения, часы: 1 — 3; 2 — 9; 3 — 18

Это время мы принимаем как полное время отверждения, хотя следы мономера ($<0,1\%$ от исходного количества) могут, по-видимому, при этом оставаться.

Ширина линии узкой компоненты, относимой к неотверженной фазе, первые 2,5—3 часа остается в пределах неоднородности поля магнита. Запись одной узкой компоненты через 4 часа после начала отверждения дает ширину линии $\delta H = 0,08$ гаусс, которая в дальнейшем возрастает до 0,3—0,4 гаусс перед полным исчезновением узкой линии. Сопоставление данных о ширине линии и об изменении T_2 (непосредственно измеренного) показывает, что в области превращения 10—30% в системе происходят значительные изменения, сказывающиеся на кинетической подвижности протонов неотверженной фазы. Эти изменения связаны, возможно, с началом формирования пространственной сетки и распространением ее на весь объем образца. Дальнейшее отверждение мало сказывается на T_2 или, что то же самое, на δH . По уравнению:

$$\delta(v)^2 = A^2(2/\pi) \operatorname{arctg}[\alpha(\delta v/v_c)][8]$$

можно считать эту площадь постоянной и найти ее по спектру полностью отверженного образца. Разделив производные на широкую и узкую компоненты и по методу Вильсона и Пейка [7] и сравнивая площади широкой компоненты, соответствующей протонам отверженной фазы, можно определить степень завершенности на любом этапе реакции. Точность этих графических расчетов возрастает по мере исчезновения узкой компоненты производной. На рис. 2 дана зависимость содержания неотверженной фазы и модуля эластичности от времени отверждения. На рис. 3 показано изменение T_2 для протонов неотверженной фазы в той же зависимости при 20°. Из рис. 2 видно, что отверждение идет с индукционным периодом, равным 1 часу для 20° и 15—20 мин. для 30°.

После 10—15%-ного превращения скорость реакции устанавливается примерно постоянной и начинает заметно падать после 75%-ного превращения. Полное время исчезновения узкой линии при 20° колеблется для различных образцов в пределах 16—20 час.

можно оценить изменение порядка частоты корреляции, соответствующее наблюдаемому изменению δH . Если за ширину линии для жесткой решетки A принять величину δH для стирола при температуре ниже -40° , $A = 8$ гаусс [9] и $a = 0,18$ [9], то частоты корреляции для $T_2 = 30 \cdot 10^{-3}$ сек. и $T_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ сек. получаются $v_c \cong 10^{10}$ сек $^{-1}$ и $v_c \cong 10^8$ сек $^{-1}$ соответственно.

Таким образом, можно предположить, что после индукционного периода, хорошо отмечаемого как зависимостью $T_2(t)$, так и зависимостью со-

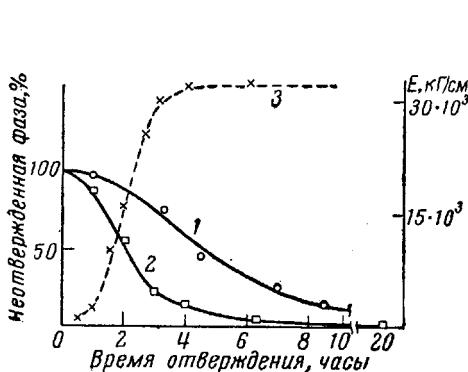


Рис. 2

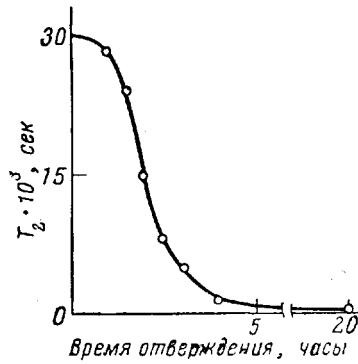


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость содержания неотверженной фазы от времени полимеризации:
1 — при 20° ; 2 — при 30° ; 3 — соответствующее изменение модуля эластичности E при 30°

Рис. 3. Зависимость спин-спинового времени релаксации T_2 для протонов неотверженной фазы от времени полимеризации при 20°

держания жидкой фазы от времени, начинается образование пространственной сетки. Появление редкой пространственной сетки во всем объеме меняет частоту корреляции протонов на 2 порядка. Во времени этот процесс занимает не более 0,2 всего времени отверждения и соответствует 10—30% превращения.

Интересно отметить, что эти структурные превращения, установленные методом ЯМР, вполне соответствуют изменению механических свойств полимеризуемой системы, в частности модуля эластичности E , представленного на рис. 2 [10].

Модуль E при 30° претерпевает резкое изменение от $3 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^4$ кГ/см 2 в интервале времени 1—4 часа и, как следует из того же рис. 2, за это время имеет место интенсивная убыль неотверженной фазы в полимеризующейся системе от 85 до 10%.

Приносим благодарность А. Т. Санжаровскому и А. Т. Ломакину за любезно предоставленные сведения о механических свойствах изученной системы.

Выводы

- Исследована кинетика сополимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы и стирола методом ЯМР. По изменению формы линии поглощения прослежена зависимость скорости отверждения от времени.
- Найдена характерная зависимость спин-спинового времени релаксации T_2 , измеренного методом спин-эхо, от времени отверждения.
- Изменение T_2 от $30 \cdot 10^{-3}$ сек. до $1 \cdot 10^{-3}$ сек., вероятно, связано с образованием в объеме образца пространственной сетки.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
 2. R. L. Jain, J. Polymer Sci., 36, 443, 1959.
 3. В. Л. Карпов и др., Высокомолек. соед., 5, 100, 1963.
 4. О. О. Леше, Изв. АН СССР, сер. физич., 21, 1064, 1957.
 5. F. N. M. Robinson, J. Scient. Instrum., 36, 481, 1959.
 6. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
 7. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Polymer Sci., 10, 503, 1953.
 8. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
 9. L. V. Holroyd et al., J. Appl. Phys., 22, 696, 1951.
 10. А. Т. Санжаровский, А. Т. Ломакин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 6, 23.
-

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF THE HARDENING OF AN UNSATURATED POLYESTER RESIN

V. F. Chuvaev, L. V. Ivanova, P. I. Zubov

Summary

The copolymerization of an unsaturated polyester resin and styrene has been investigated by the means of nuclear magnetic resonance and spin echo. The time dependence of the degree of reaction has been determined. The change in the spin-spin relaxation time T_2 has been followed in the course of the polymerization. A characteristic dependence of V_c on t , corresponding to structural changes caused by the formation of a three-dimensional network in the polymerizing mass, has been disclosed.