

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Б. М. Гинзбург, Г. К. Ельяшевич, Докл. АН СССР, 179, 1155, 1968.
2. М. Курбанилев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
3. К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 7.
4. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, ГНТИХЛ, 1960, стр. 24.
5. Дж. Янг, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 90.
6. J. T. Yang, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 79, 761, 1957.
7. М. А. Иванов, Т. А. Титкова, Сб. трудов ВНИИБ, вып. 57, изд-во «Лесная промышленность», 1970, стр. 13.
8. Н. Б. Баженов, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 334.
9. Е. И. Клабуновский, Высокомолек. соед., 8, 1373, 1966.
10. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A10, 671, 1968; В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, стр. 70.

УДК 541.64:543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*В. А. Чистяков, В. Г. Хозин, В. П. Прокопьев,  
А. В. Косточки, А. Ш. Агашев*

Ранее было показано [1, 2], что метод ЯМР является быстрым и достаточно точным при измерениях глубины превращения в процессах блочной полимеризации винильных мономеров. Возможность использования этого метода для измерения степени конверсии обусловлена значительным ограничением подвижности молекул мономера при присоединении к полимерной цепи и наличием в системе полимер — мономер двух времен спин-решеткой релаксации  $T_1$ . Последнее обстоятельство позволяет разделять амплитуду сигнала свободной прецессии  $A_0$  после 90°-ного импульса, соответствующую равновесному значению вектора намагниченности в магнитном поле, на две части, причем отношение этих частей равно весовому соотношению полимера и мономера.

Ограничение молекулярной подвижности в еще большей мере имеет место в процессе отверждения олигомерных смол при образовании пространственных полимеров. При этом следует отметить, что изучение кинетики трехмерной полимеризации с помощью классических методов, широко используемых в случае линейной полимеризации, связано со значительными экспериментальными трудностями [3]. Поэтому представляет интерес исследование возможности использования метода ЯМР для изучения кинетики образования сетчатых полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики отверждения эпоксидных соединений (типа ЭД-5) в присутствии различных отвердителей с помощью импульсной аппаратуры ЯМР.

### Экспериментальная часть

Как показали наши исследования, в процессе отверждения эпоксидных соединений амплитуда наблюдаемого сигнала свободной прецессии  $A$  после 90°-ного импульса всегда уменьшается с увеличением глубины превращения. Это обстоятельство, очевидно, можно объяснить резким уменьшением молекулярной подвижности и времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  отверженной фазы.

В процессах отверждения эпоксидных соединений, как показано, например, в работах [4–6], кривая поглощения ЯМР имеет сложную структуру, характерную для двухфазных систем, и ширина ее резко возрастает до 10 э при небольших значениях глубины превращения.

Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что для использованной нами импульсной аппаратурой ЯМР [7] время полного затухания сигнала свободной прецессии, обязанного отверждением фазе, не должно превышать 8 мксек. Поскольку время царализации  $\tau_{\text{пар}}$  приемника нашей аппаратуры равно 20 мксек, уменьшение амплитуды наблюдаемого сигнала можно объяснить полным затуханием сигнала отверженной фазы за  $\tau_{\text{пар}}$ . В этом случае форма сигнала схематически может быть представлена кривой 2 на рис. 1. Там же для сравнения приведена форма этого сигнала от маловязких жидкостей (кривая 1). Очевидно, что медленно затухающая часть сигнала на кривой 2 обязана неотверженной фазе с большой молекулярной подвижностью. Поэтому можно предположить, что величина  $A$  соответствует количеству неотверженной фазы в отверждаемой системе.

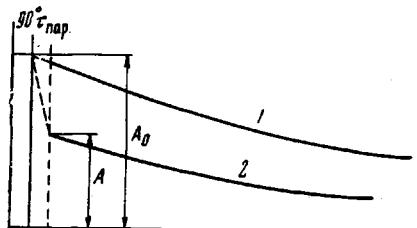


Рис. 1. Форма сигнала свободной прецессии от маловязких жидкостей (1) и частично отверженного эпоксидного соединения (2)

Отвержение исследуемых образцов проводили в стеклянных ампулах диаметром 10–12 мм; объем образцов составлял 1–3 мл. Для сравнения параллельно с методом ЯМР использовали следующие методы: калориметрический, позволяющий следить за тепловыделением при отверждении, ИК-спектроскопия (изменение интенсивности полос поглощения в области  $4520 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей эпоксигруппам), химический (определение содержания эпоксигрупп и экстрагирования).

### Обсуждение результатов

С целью выяснения возможности использования импульсного метода ЯМР для измерения глубины превращения по указанной выше методике нами, прежде всего, были изучены процессы отверждения эпоксидной

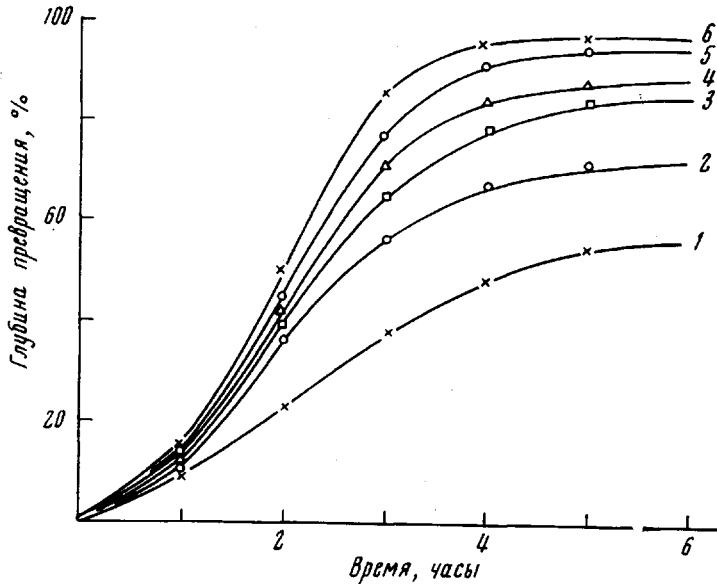


Рис. 2. Кинетические кривые отверждения ЭД-5 ПЭПА по данным метода ЯМР.

Содержание ПЭПА (вес. %): 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 25; 6 — 30

смолы ЭД-5, содержащей 24,4% эпоксигрупп при  $20^\circ$  в присутствии полиэтиленполиамина (ПЭПА). Концентрация ПЭПА составляла 5, 10, 15, 20, 25 и 30 вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-5.

Кинетические кривые, полученные методом ЯМР, представлены на рис. 2. Как видно из полученных данных, при увеличении концентрации ПЭПА скорость и глубина превращения возрастают. Такая зависимость отверждения от содержания отвердителя хорошо согласуется с результатами исследований кинетики отверждения этих же систем термометрическим методом [8].

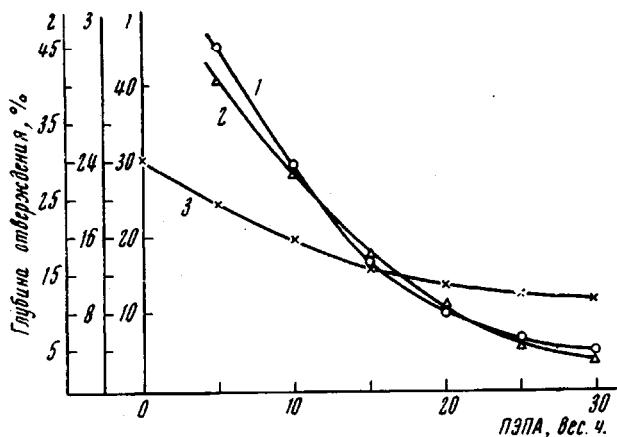


Рис. 3. Зависимость глубины отверждения ЭД-5 при 20° от содержания ПЭПА по данным ЯМР (1), экстрагирования (2) и ИК-спектроскопии (содержание свободных эпоксигрупп) (3)

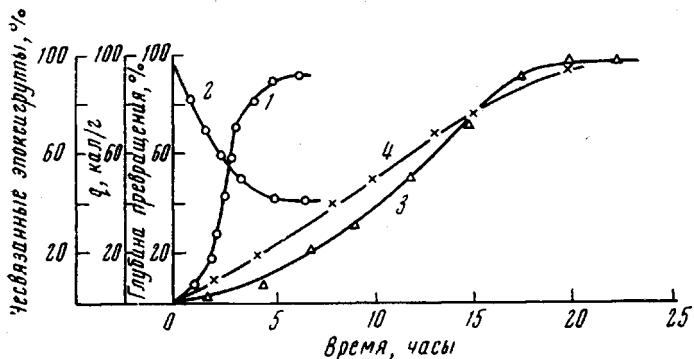


Рис. 4. Изменение глубины превращения по данным ЯМР (1) и концентрации свободных эпоксигрупп (2) в процессе отверждения ЭД-5 *m*-фенилендиамином при 50°; изменение глубины превращения (3) и удельного тепловыделения (4) в процессе отверждения ЭД-5 малеиновым ангидридом при 70°

На рис. 3 представлены данные методов ЯМР, ИК-спектроскопии и экстрагирования, характеризующие изменение степени отверждения эпоксидных соединений в зависимости от содержания ПЭПА при комнатном режиме отверждения. Как видно из рис. 3, данные ЯМР и экстрагирования практически совпадают (кривые 1 и 2). Количество несвязанных эпоксигрупп по данным ИК-спектроскопии также уменьшается при увеличении содержания отвердителя (кривая 3), но в меньшей степени, что объясняется преобладающим влиянием первой стадии двухстадийного процесса отверждения эпоксидных соединений полиаминами [9].

Нами проводилось также исследование процесса отверждения ЭД-5 *m*-фенилендиамином при 50° и малеиновым ангидридом при 70°. Концентрация отвердителей составляла 13,5 и 40 вес.ч. на 100 вес.ч. ЭД-5 соответственно. На рис. 4 представлены кинетические кривые, полученные при измерениях глубины превращения методом ЯМР (кривые 1, 3), которые

достаточно хорошо согласуются с результатами измерений концентрации свободных эпоксигрупп (кривая 3) в первом случае и удельного тепловыделения (кривая 4) — во втором.

Измерения времен релаксации неотверженной фазы показывают, что в процессе отверждения образцов величина  $T_1$  практически не меняется, а  $T_2$  значительно уменьшается при наличии 10—20% отверженной фазы, и измерение его с помощью нашей аппаратуры при более глубоких значениях превращения становится невозможным.

Следует отметить, что экспериментальное определение амплитуды наблюдаемого сигнала, а следовательно, глубины превращения занимают по времени всего 3—5 сек. Это позволяет получать кинетические кривые процессов отверждения, проходящих с большими скоростями. В то же время отсутствие необходимости непосредственного контакта с образцом и предварительной калибровки, а также возможность проведения экспериментальных исследований с малыми количествами взаимодействующих продуктов позволяют ожидать, что импульсный метод ЯМР может оказаться весьма эффективным при кинетических исследованиях в процессах образования сетчатых полимеров.

### Выводы

1. Показана возможность использования импульсного метода ЯМР для изучения кинетики отверждения эпоксидных соединений.
2. Предложенный метод характеризуется простотой, экспрессивностью, отсутствием необходимости предварительной калибровки и непосредственного контакта с реакционной средой.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
22 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, Высокомолек. соед., Б9, 517, 1967.
2. В. П. Прокопьев, А. В. Косточки, А. Д. Шестакова, П. Г. Тишков, Труды Казанского химико-технол. ин-та, 1965, вып. 34, стр. 354.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
4. А. Lösch, Experimental. Techn. Phys., 4, 168, 1956.
5. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Б. М. Коварская, Chem. prumusl., 13/38, 606, 1963.
6. В. М. Королева, А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер, Пласт. массы, 1970, № 2, 16.
7. В. Д. Корепанов, А. И. Черницын, Сб. Парамагнитный резонанс, Изд-во Казанского ун-та, 1964.
8. В. Г. Хозин, Н. Е., Вороновский, Ю. А. Соколова, Труды Казанского инж.-строит. ин-та, 1967, вып. 8, стр. 25.
9. O. Lissner, Farbe und Lack, 1960, N 1, 14.