

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОТВЕРДИТЕЛЯ**

***В. А. Чистяков, А. Г. Фаррахов, В. И. Прокопьев,
В. Г. Хозин***

Известно, что образование трехмерной сетки при отверждении эпоксидных олигомеров сопровождается существенным ограничением молекулярной подвижности. Особенно сильное влияние на молекулярную подвижность отверженных эпоксидных полимеров оказывает концентрация отвердителя [1]. Широко применяемые в настоящее время релаксационные методы динамической механической и диэлектрической релаксации и др. дают надежную информацию об общей молекулярной подвижности отверженной системы, однако не позволяют судить отдельно о поведении отверженной и неотверженной частей полимера. В связи с этим большой интерес представляет исследование возможности применения для этих целей импульсного метода ЯМР, весьма чувствительного к изменению молекулярной подвижности многокомпонентных систем [2]. Ранее нами [3] была показана возможность применения этого метода для исследования кинетики отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими диаминами. В работе [4] этот метод применен для исследования молекулярной подвижности полностью отверженных продуктов.

Время спин-спиновой релаксации T_2 измеряли на импульсном когерентном ЯМР-релаксометре на частоте 16,2 МГц по спаду сигнала свободной индукции. Длительность импульса 90° составляла 3 мк·сек. Время восстановления приемника 3 мк·сек. Измерения проводили в интервале температур 20–180° через каждые 5° после термостатирования при данной температуре в течение 5 мин.

В качестве объектов исследования были использованы очищенный эпоксидный олигомер ЭД-20 с эпоксидным числом 21,2% и отвердитель — 4,4'-диаминодифенилметан (ДФМ) марки х.ч. Образцы готовили следующим образом: в эпоксидный олигомер ЭД-20 при 100° вводили ДФМ и полученную смесь отверждали 24 часа при 20° с последующей термообработкой при 160° в течение 6 час.

Как следует из рис. 1, в композициях с различным содержанием отвердителя при определенных температурах появляется второе, более длинное время спин-спиновой релаксации T_{2a} . Можно предположить, что появление T_{2a} обусловлено проявлением подвижности неотверженной части полимера при переходе его в высокоэластичное состояние, а за короткое время T_{2b} ответственна отверженная часть полимера. Относительное содержание протонов (P_b) в малоподвижной отверженной части не зависит от температуры и имеет максимальное значение при 25 вес. ч. ДФМ на 100 вес. ч. ЭД-20 (таблица), что соответствует их стехиометрическому соотношению (для композиций, содержащих 25, 30 и 35 вес. ч. ДФМ, определение величины T_{2a} затруднено, однако возможно определение значений P_b при высоких температурах с достаточной точностью). Этот факт, а

Зависимость P_b эпоксидных композиций от содержания ДФМ и температуры

Концентрация отвердителя, вес. ч.	Температура, °C								
	90	100	110	120	130	140	150	160	170
15	0,83	0,85	0,83	0,84	0,85	0,85			
20	—	—	—	—	0,94	0,93	0,95	0,94	0,95
25	—	—	—	—	—	—	—	—	0,98
30	—	—	—	—	0,96	0,96	0,96	0,96	0,95
35	—	—	—	0,88	0,87	0,88	0,88	0,88	0,90

также совпадение P_b с глубиной превращения (ГП), определенной из данных химического экстрагирования в ацетоне (рис. 2), достаточно убедительно подтверждают сделанное выше предположение (значения P_b и расчетных долей протонов в отверженной части, определенных из ГП, одинаковы).

Из рис. 2 видно, что при концентрациях ДФМ ниже оптимального (стехиометрического) соотношения кривые изменения ГП и P_b эквидистантны

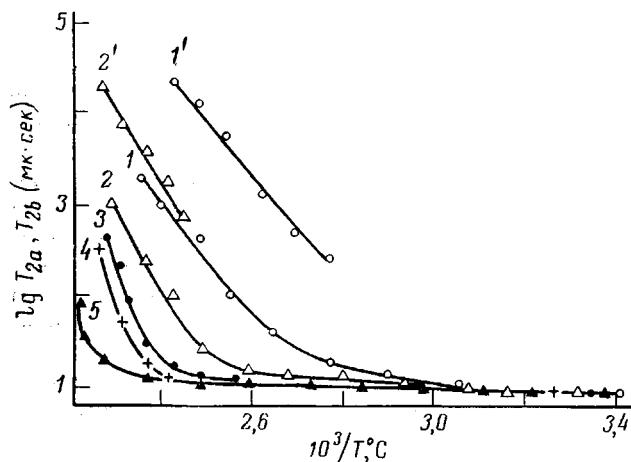


Рис. 1. Зависимость логарифма T_{2a} (1' и 2') и T_{2b} (1—5) от обратной температуры эпоксидного полимера, содержащего 15 (1, 1'), 20 (2, 2'), 25 (3), 30 (4) и 35 вес. ч. ДФМ (5)

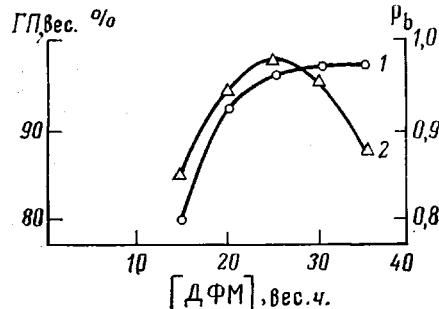


Рис. 2. Зависимость ГП (1) и P_b (2) эпоксидного полимера от содержания ДФМ

и почти совпадают; с увеличением содержания ДФМ начинается понижение P_b , в то время как ГП имеет постоянное значение. Это, очевидно, связано с тем, что избыток отвердителя за счет части атомов водорода аминогрупп химически связан с сетчатой структурой полимера и не вымывается при экстрагировании, но обладает достаточно большой подвижностью и дает вклад в T_{2a} .

В заключение следует отметить простоту определения населенности протонов в частях эпоксидного полимера с различной подвижностью и возможность применения импульсного метода ЯМР для определения оптимального соотношения эпоксидная смола — отвердитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
2. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
3. В. А. Чистяков, В. П. Прокопьев, А. Г. Фаррахов, В. Г. Хозин, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по эпоксидным мономерам и эпоксидным смолам, Днепропетровск, 1974, стр. 176.
4. D. V. Larsen, J. H. Strange, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 65, 449, 1453, 1973.

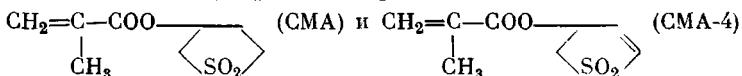
УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СОПОЛИМЕРАХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С СУЛЬФОЛАНМЕТАКРИЛАТАМИ

В. И. Ионов, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков,
Г. А. Амосова

Исследования диэлектрической релаксации в широком интервале температур дают ценную информацию о молекулярных движениях и релаксационных явлениях в полимерных материалах, которые обусловливают весь комплекс их физико-механических характеристик [1]. Представляет интерес исследовать ПММА, модифицированный сополимеризацией метилметакрилата (ММА) с мономерами, содержащими гетероатомы и гетероциклы, поскольку такой модификацией можно повысить теплостойкость и радиационную стойкость полимера [2]. В данной работе приводятся результаты исследований диэлектрической релаксации в сополимерах MMA с некоторыми метакрилатами, содержащими сульфолановое кольцо.

Были использованы сульфоланметакрилаты



Образцы сополимеров синтезировали радикальной сополимеризацией в блоке [3]. Композицию, состоящую из смономеров и 0,05 вес.% ДАК, вакуумировали, заливали в форму из силикатного стекла и полимеризовали в течение 8 час. при 50°. Затем проводили дополимеризацию при 120° в течение 5 час. Количество остаточного мономера не превышало 0,5 вес.%.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ были выполнены на частоте 1 кГц с помощью автоматического цифрового моста емкости Р-589. Исследуемый образец в виде пластины толщиной 1,5–2,0 мм помещали в измерительную ячейку, представляющую собой плоский конденсатор с дисковыми электродами, находящийся в сосуде Дьюара. Измерительную ячейку предварительно охлаждали жидким азотом. С помощью регулятора температуры и нагревателя обеспечивался плавный подъем температуры со скоростью 0,5–1 град./мин. в интервале температур — 180–200°. Температуру образца измеряли с помощью термопары и цифрового микровольтметра ВК2-20; точность измерения температуры $\pm 0,5^\circ$. Результаты измерений с Р-589 и ВК2-20 (через преобразователь кодов) регистрировали на ленте цифropечатающего устройства Ф595КМ. Время между отдельными измерениями — 5 сек.— 60 мин.

На кривой температурной зависимости $\tan \delta$ ПММА в интервале температур — 40–180° наблюдается два максимума: α - и β -процесс, величина и расположение которых определяются частотой, на которой проводятся измерения, и стереорегулярностью строения цепи полимера [4]. Для атактического ПММА максимумы $\tan \delta$, соответствующие β - и α -процессам, при повышении частоты смещаются в сторону высоких температур и сближаются [5]. Поэтому на частоте 1 кГц наблюдается один асимметричный максимум потерь (80–90°), основной вклад в который вносит β -процесс (ди-