

ВЛИЯНИЕ ВИБРООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ

**Хозин В. Г., Габдурахманов Ф. Х., Хабибуллин Ю. Х.,
Чистяков В. А., Воскресенский В. А.**

Роль ассоциатного строения полифункциональных олигомеров и мономеров в формировании гетерогенной структуры трехмерных полимеров установлена в целом ряде работ [1–5]. В эпоксидных олигомерах ассоциатность обусловлена образованием водородной связи между гидроксильными группами цепей и кислородом эпоксидных циклов соседних молекул. Число первых в олигомерах дианового ряда возрастает с увеличением их молекулярной массы, и это приводит к тому, что образование сшитых частиц микрогеля при отверждении происходит в первую очередь в ассоциатах олигомеров с большей длиной цепей [6]. Ввиду физической природы связей в ассоциатах, размерами и концентрацией последних, очевидно, можно управлять, вводя различные растворители, пластификаторы или подвергая олигомер внешней энергетической обработке: тепловой, электромагнитной, вибрационной, ультразвуковой и др. Это открывает пути модификации структуры и свойств как самих олигомеров, так и сетчатых полимеров на их основе.

В работе [7] показано, что виброобработка эпоксидных олигомеров при частоте 70 Гц снижает их вязкость на порядок, однако после ее прекращения она восстанавливается и затем даже превосходит исходные значения. Полимеры на основе «виброактивированных» олигомеров имеют лучшие физико-механические свойства. В работах [8, 9] у ряда олигомеров обнаружен переход при 40–50° на температурной зависимости вязкости, объясняемый полным разрушением надмолекулярной структуры.

В данной работе ставилась задача изучить подобные структурные переходы в эпоксидных олигомерах и влияние на них температуры и вибрации.

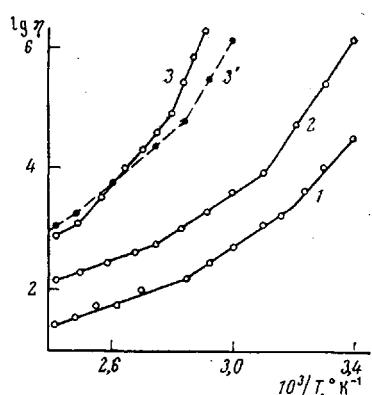


Рис. 1

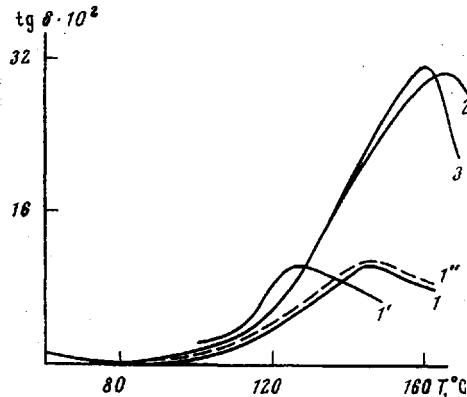


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \eta$ образцов эпоксидных олигомеров ЭД-20 (1), ЭД-16 (2), ЭД-8 (3) и виброобработанного образца ЭД-8 (3') от обратной температуры

Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь при частоте 1000 Гц от температуры для олигомера ЭД-8:

1 — исходного, 1' — при частоте 500 Гц, 1'' — при повторном измерении исходного, 2 — виброобработанного олигомера, 3 — при повторном измерении виброобработанного

Объектами исследований были выбраны промышленные марки эпоксидных диановых олигомеров: ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8. Реологические испытания проводили на вискозиметре «Реотест-2» в области температур 60–130°, диэлектрические измерения – при помощи мостов переменного тока Р-5004 и Р-571 типа МИЭП при 20–175° в интервале частот 500 Гц – 10 кГц. Оценку молекулярной подвижности олигомера в интервале 60–175° проводили путем измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 на импульсном когерентном ЯМР-релаксометре с частотой передатчика $\omega_p = 40$ МГц по методике [10]. Олигомеры подвергали «объемной» вибрации с частотой 100 Гц при 80°.

Как видно из рис. 1, на кривых зависимости логарифма вязкости $\lg \eta$ от обратной температуры для всех олигомеров обнаруживаются три зоны с разными энергиями активации. Наличие этих зон и двух переходов свидетельствует, во-первых, о сложности строения надмолекулярных агрегатов олигомеров, которые при нагревании распадаются, очевидно, на более простые; во-вторых, сложность и, вероятно, размеры исходных агрегатов возрастают с ростом молекулярной массы олигомера. По-видимому, ассоциаты сохраняются и при высоких температурах (130–140°), однако размеры и сложность их уменьшаются. Повторные реологические испытания охлажденных до комнатной температуры образцов дали такой же характер зависимости вязкости, что свидетельствует об обратимости структурных превращений в олигомерах.

На кривых тангенса угла диэлектрических потерь при частоте поля 1000 Гц обнаруживается максимум при 145°, положение которого сдвигается влево при уменьшении частоты вдвое (рис. 2, кривые 1 и 1'). Появление этого максимума отражает процесс структурного перехода, носящего релаксационный характер. Повторное измерение $\tan \delta$ охлажденной смолы обнаружило полное совпадение кривых (рис. 2, кривые 1 и 1'').

Рассмотрим влияние вибрации на олигомер. Вязкость ЭД-8 после 50–60 мин. виброобработки при 80° падает с 1800 до 1000 пас и далее остается постоянной независимо от времени вибровоздействия. После прекращения ее вязкость не восстанавливается, как описано в [7], а остается на низком уровне в течение всего времени наблюдения. На кривых вязкости виброобработанной смолы наблюдаются также три зоны с меньшими значениями энергии активации (рис. 1, кривая 3') до температуры 115°, выше которой вязкость несколько больше, чем у исходной смолы.

Максимум на кривых $\tan \delta$ диэлектрических потерь после виброобработки олигомера ЭД-8 возрастает почти втрое, а положение его по оси температур сдвигается вправо на 18–20° (рис. 2, кривая 2). После охлаждения и повторного нагревания значение $\tan \delta$ не меняется (кривая 3), сдвиг по температуре влево очень мал, что свидетельствует об устойчивости происходящих при вибрации структурных изменений.

Из данных измерений методом ЯМР установлено следующее. В интервале температур 60–180° наблюдается два времени спин-спиновой релаксации T_2 (T_{2a} и T_{2b}), что свидетельствует о существовании в олигомере двух фаз с различной молекулярной подвижностью. Спад поперечной намагниченности во времени хорошо описывается функцией

$$F(t) = P_a \cdot e^{-t/T_{2a}} + P_b \cdot e^{-t/T_{2b}},$$

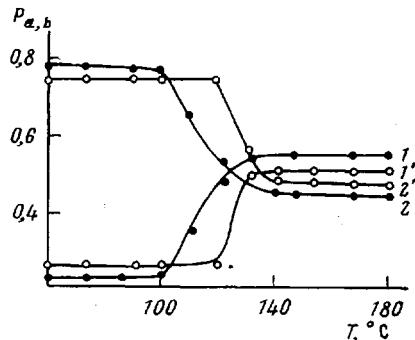


Рис. 3. Зависимость населенностей фаз от температуры для исходного олигомера P_a (1) и P_b (2) и виброобработанного P_a' (1') и P_b' (2')

где P_a и P_b — относительные доли ядер водорода (населенности) соответствующих фаз с временами T_{2a} и T_{2b} .

На кривых температурной зависимости населенности протонов P_a (более подвижная фаза) и P_b (менее подвижная фаза, относимая к ассоциатам) наблюдаются переходы в интервале 100–130°, в результате которых доля ассоциатов падает от 0,77 до 0,45, а менее вязкой фазы (межассоциатной среды) соответственно возрастает (рис. 3). Виброобработка незначительно изменяет соотношение фаз до интервала перехода, но температура его начала возрастает на 18–20°. При температуре выше 130°, как и в необработанном олигомере, соотношение фаз не меняется, однако доля сохранившихся ассоциатов в виброобработанном олигомере больше, чем в исходном.

Полученные результаты позволяют заключить, что, в соответствии с общими принципами нелинейной неравновесной термодинамики (см., например, [11]), переменное механическое поле, т. е. воздействие вибраций, приводит к удалению олигомеров от равновесия; будучи слабо диссиpативными структурами, крупные ассоциаты при этом утрачивают устойчивость и распадаются на элементы, соответствующие низшим ступеням структурной иерархии и обладающие более выраженной степенью порядка и более высокой устойчивостью. Последующее взаимодействие этих элементов приводит к гомогенизации системы в целом по механизму, напоминающему механизм «порядок через флюктуации»; флюктуации структуры, разумеется, генерируются механическим полем, которое и производит их «отбраковку», т. е. далее стабилизирует устойчивые и разрушает несовершенные по структуре неустойчивые структуры.

Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию
9 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
2. А. А. Берлин, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ АН СССР, 1970, стр. 28.
3. В. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Н. Н. Творогов, Там же, стр. 333.
4. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974, стр. 140.
5. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Успехи химии, 45, 1817, 1976.
6. Е. М. Бляхман, Высокомолек. соед., A16, 1031, 1974.
7. С. Г. Каспаров, В. П. Меньшутин, М. С. Акутин, Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. ЛДНТП, 1974, стр. 10.
8. В. П. Захарычев, П. И. Ермилов, Высокомолек. соед., A14, 1017, 1972.
9. В. П. Захарычев, В. С. Каверинский, Высокомолек. соед., A14, 1022, 1972.
10. В. Г. Хозин, А. Г. Фарражов, В. А. Чистяков, В. П. Прокопьев, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., A18, 2293, 1976.
11. I. Prigogine, Internat. J. Quantrum Chem., Symp. Series, 1975, N 9, 443.

УДК 541.64:542:954

СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ CN-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

*Вознесенская Н. Н., Васильева И. В., Телешов Э. Н.,
Праведников А. Н.*

Известно, что при взаимодействии α -амино- α -фенилацетонитрила с бензальдегидом образуется 2,5-дифенилимидазол [1], причем предполагается, что эта реакция протекает через образование промежуточного основания Шиффа, которое подвергается изомеризации

