

3. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 190, 1975.
4. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б18, 830, 1976.
5. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов, «Наука», 1977.
6. Е. М. Миль, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2211.

УДК 541.64:543:422.23

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Прокопьев В. П., Чистяков В. А., Шикуц С. Б.,
Миннабутдинов А. С., Ермошкин А. С.

Эпоксидные олигомеры находят широкое применение в качестве связующих в наполненных полимерных композициях. Однако сложность состава последних значительно ограничивает возможность применения широко распространенных физико-химических методов для исследования процессов отверждения и измерения глубины превращения эпоксидных олигомеров в данных композициях. Ранее нами [1, 2], а также в работах [3] была показана возможность применения для исследования процесса отверждения эпоксидных олигомеров импульсного метода ЯМР.

Измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 проводили на когерентном ЯМР-релаксометре. Частота передатчика 40 $MГц$. Длительность 90°-ного импульса 3 $\mu\text{сек}$, время восстановления приемника не более 3 $\mu\text{сек}$. Короткие времена спин-спиновой релаксации измеряли по спаду сигнала свободной индукции, длинные – методом Карра-Парселя. При получении композиций эпоксидный олигомер ЭД-20 предварительно отверждали в комнатных условиях в течение суток химически чистым N,N' -диаминодифенилметаном (ДФМ). Содержание отвердителя соответствовало стехиометрическому (25 вес. ч. ДФМ на 100 вес. ч. ЭД-20). Затем полученный форполимер растворяли в смеси ацетон+вода и тщательно перемешивали с предварительно высушенной под вакуумом при 120° в течение 5 час. целлюлозой (соотношение целлюлоза – олигомер ЭД-20 составляло 100 : 18). В дальнейшем после предварительного удаления растворителя путем фильтрования композиции сушили при 40° до постоянного веса в течение 5 час. под вакуумом при давлении 10^{-1} тор. Отверждение образцов проводили при 110° в стеклянных пробирках. Термостатирование осуществляли в измерительной ячейке релаксометра с точностью $\pm 1^\circ$.

При измерениях T_2 в процессе получения форполимера обнаруживаются два времени релаксации T_{2a} и T_{2b} . Изменение этих величин во времени при 20° показано на рис. 1. Как видно из полученных данных, в первые три часа происходит резкое уменьшение времен релаксации. После 10 час. экспериментальное разделение времен релаксации становится невозможным. Дальнейшее отверждение приводит к образованию стеклообразного хрупкого форполимера с величиной T_2 12 $\mu\text{сек}$. Полученный форполимер легко растворяется в ацетоне, что свидетельствует об образовании только линейного полимера и практически полном отсутствии спирального.

При дополнительном отверждении композиции форполимер – целлюлоза при 110° происходит быстрое уменьшение T_2 , величину которого оценивали по уменьшению сигнала поперечной намагниченности в e раз. Изменение его во времени показано на рис. 2 (кривая 2). Измерение T_2 проводили после достижения температурного режима в образце, длительность которого составляет 5 мин. Полученные результаты показывают, что реакция отверждения полностью завершается через 12 мин. от начала термостатирования. Глубина превращения отверженной композиции, оп-

Рис. 1. Зависимость T_{2a} (1) и T_{2b} (2) от времени отверждения системы ЭД-20-ДФМ

Рис. 2. Зависимость A_1/A_0 (1) и T_2 (2) от времени отверждения композиции фортополимер - целлюлоза

Рис. 3. Спад сигнала поперечной намагнченности композиции после 5 мин. термостатирования при 110°

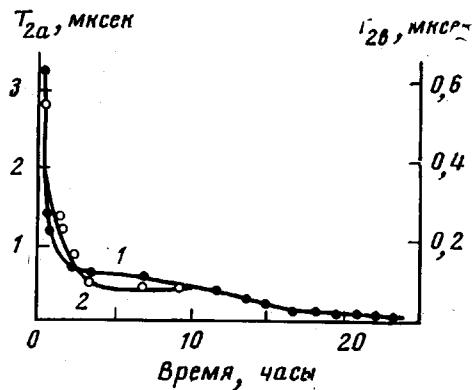


Рис. 1

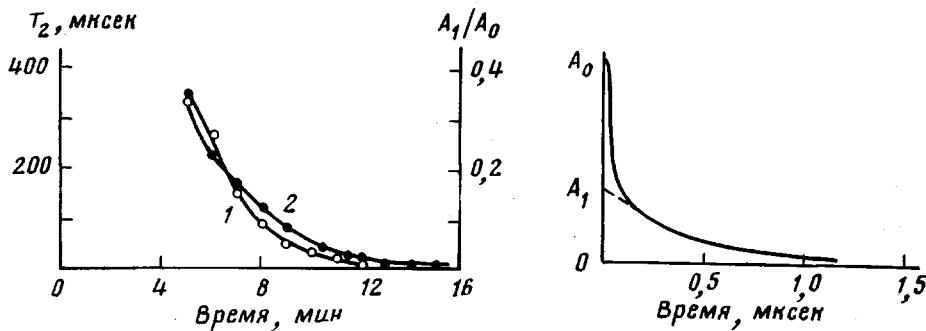


Рис. 2

Рис. 3

ределенная по предложенной нами ранее методике [2], по данным ЯМР, составляет 0,94. Композиции в присутствии наполнителя характеризуются тем, что спад поперечной намагнченности состоит из двух четко выраженных частей. На рис. 3 показана форма этого сигнала после 5 мин. термостатирования. Быстро спадающая часть, очевидно, связана целлюлозе, так как T_2 ее при 110° равно 15 мксек. Медленно спадающая часть относится к фортополимеру, причем относительная доля ее, определяемая как отношение $A_1/A_0 = P_a$, вследствие возрастания количества сшитого полимера уменьшается до нуля (рис. 2, кривая 1). В полностью отверженной композиции наблюдается только одно время спин-спиновой релаксации, значение которого составляет ~ 15 мксек. Очевидно, это обстоятельство указывает на практически полное завершение реакции. Глубина превращения, определенная по вышеуказанной методике, составляет 0,95, что согласуется с экспериментально найденным значением глубины превращения — 0,93 методом экстрагирования.

Таким образом, полученные данные показывают возможность использования импульсного метода ЯМР как для оценки времени завершения реакции, так и предельной глубины превращения эпоксидных связующих в композициях с волокнистыми наполнителями.

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

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. В. А. Чистяков, А. Г. Фаррахов, В. П. Прокопьев, В. Г. Хозин, Высокомолек. соед., B18, 601, 1976.
3. D. W. Larsen, J. H. Strange, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 449, 1453, 1973.