

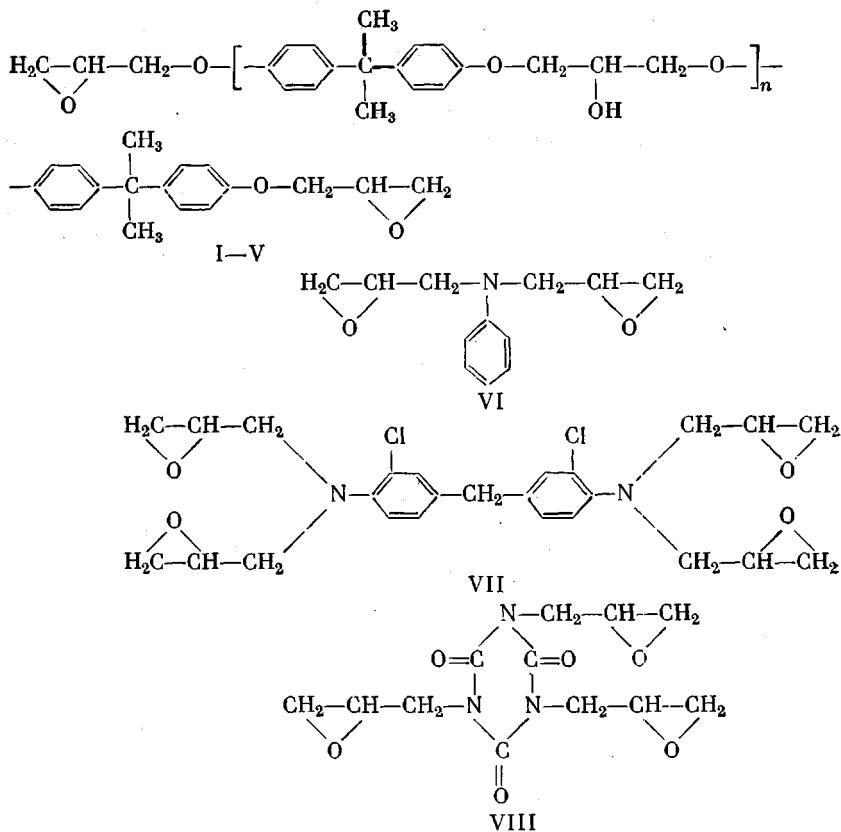
**ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ**

**Прокопьев В. П., Чистяков В. А., Бляхман Е. М.,
Фарражов А. Г.**

Подвижность цепей эпоксидных олигомеров и характер межмолекулярных взаимодействий между ними оказывает существенное влияние на кинетику отверждения [1–3]. Так как эти движения и взаимодействия очень чувствительны к температурным изменениям, представляет большой интерес исследование их в широком интервале температур. Эффективным методом при таких исследованиях является метод ЯМР, обладающий высокой чувствительностью к изменению характера молекулярных движений [4].

Измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 проводили на импульсном ко-
герентном ЯМР-релаксометре. Короткие времена T_2 определяли по спаду сигнала
свободной индукции, длинные – методом Карра – Парселла. Частота передатчика
40 МГц, длительность девиостороградусного импульса 3 мксек, время восстановления
приемника не более 3 мксек. Терmostатирование образцов в измерительной ячейке
осуществляли с точностью $\pm 1^\circ$.

В качестве объектов исследования использованы эпоксидно-диановые олигомеры
ЭД-20 (I), ЭД-16 (II), ЭД-8 (III), а также выделенные из олигомера ЭД-20 методом
тонкослойной хроматографии [5] мономер с $n=0$ (IV) и димер с $n=1$ (V), диглици-
диловое производное анилина (VI), тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-
диаминодифенилметана (VII) и триглицидиловое производное циануровой кислоты
(VIII). Структурные формулы данных соединений имеют вид



Распределение фракций в диановых эпоксидных олигомерах и содержание
эпоксидных и гидроксильных групп в изученных олигомерах приведены в табл. 1 и 2.

Из рис. 1, на котором представлена температурная зависимость спин-спиновой релаксации для эпоксидного олигомера ЭД-20, видно, что в стеклообразном состоянии (при температурах ниже 8°) наблюдается одно значение T_2 , величина которого составляет 12 мксек. Повышение температуры приводит к возникновению второй, более подвижной, фазы, характеризующейся временем спин-спиновой релаксации T_{2b} . При этом спад поперечной намагниченности во времени t описывается суммой двух экспонент

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

где P_a и P_b — относительные доли ядер водорода (населенности), релаксирующих со временем спин-спиновой релаксации T_{2a} и T_{2b} соответственно

Таблица 1

Относительное содержание фракций в диановых эпоксидных олигомерах

ММР в олигомерах	Содержание фракций в олигомерах, вес. %				
	I	II	III	IV	V
$n=0$	80–90	50–60	13–17	100	—
$n=1$	10–17	15–20	12–15	—	100
$n=2$	2–3	8–10	9–12	—	—
$n=3$	0	5–10	55–60	—	—

Таблица 2

Содержание эпоксидных и гидроксильных групп в олигомерах

Функциональные группы	Содержание функциональных групп в олигомерах, вес. %					
	I	II	III	IV	V	VIII
Эпоксидные	21,2	16,3	8,2	35,6	27,5	36,0
Гидроксильные	0,8	2,3	4,7	0,8	2,1	4,5

но. Величины P_a и T_{2a} относятся к более подвижной фазе. С увеличением температуры значения T_{2a} и T_{2b} возрастают с одинаковой скоростью, причем T_{2a} всегда в 4–5 раз больше T_{2b} . Одновременно происходит уменьшение доли менее подвижной фазы, и при температурах выше 60° вновь наблюдается только одно значение T_2 . Такая же закономерность изменения времен релаксации и населеностей характерна для всех исследованных олигомеров, однако температурный интервал, при котором существуют фазы с различной молекулярной подвижностью, зависит от природы олигомера.

Из рис. 2, на котором представлены температурные зависимости T_{2a} и P_a для изученных олигомеров, следует, что температура, при которой появляется более подвижная фаза, зависит от вида олигомера и смещается в сторону более высоких температур с повышением температуры стеклования олигомера.

Согласно литературным данным [4, 6], наиболее вероятными причинами неэкспоненциальности спада поперечной намагниченности в олигомерах могут быть анизотропия сегментального движения, вызванная долгоживущими зацеплениями, структурные образования типа ассоциатов и ММР. В случае эпоксидных олигомеров первая из них не может обуславливать наблюданную двухфазность в силу коротких цепей олигомеров и их жесткости. Очевидно, что наличием ММР также невозможно объяс-

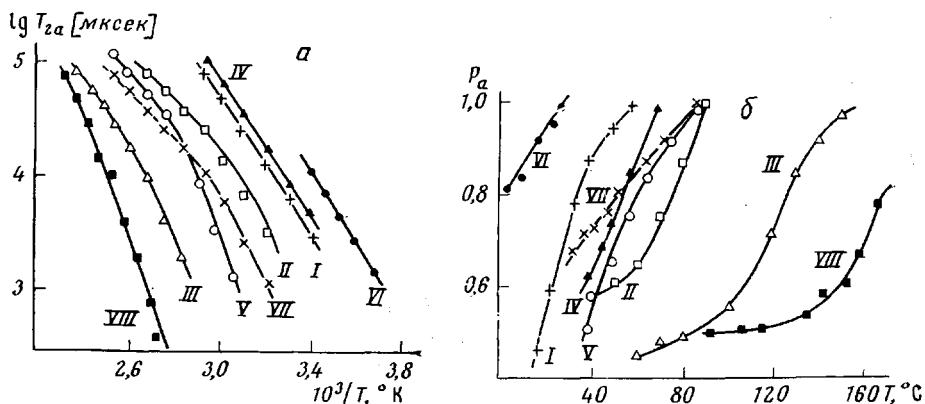
нить полученные экспериментальные данные вследствие проявления двух фаз у мономера и димера и сильной зависимости населенности от температуры. Кроме того, четко наблюдаемая двухфазность у диановых олигомеров не согласуется с ожидаемой многофазностью по данным табл. 1. В силу этого основным фактором, обусловливающим двухфазность в олигомерах, по-видимому, является существование в них упорядоченных структур типа ассоциатов, в образовании которых преобладающую роль играют водородные связи [2].

Возможность образования ассоциатов в диановых эпоксидных олигомерах показана в работах [2, 3] при исследовании кинетики их отверждения. В работе [7] присутствие их в олигомере ЭД-20 обнаружено с помощью электронной микроскопии.

Таким образом, можно предположить, что образование упорядоченных структур приводит к торможению молекулярной подвижности и возникновению фазы с меньшим временем спин-спиновой релаксации. С повышением температуры вследствие постепенного разрушения ассоциатов происходит уменьшение величины P_a . После полного разрушения их при высоких температурах во всех олигомерах наблюдается только одно значение T_{2a} .

Рис. 1. Температурная зависимость T_{2a} (1) и T_{2b} (2) олигомера ЭД-20

Анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением молекулярной массы и содержания гидроксильных групп в ряду эпоксид-



но-диановых олигомеров ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8 температурные интервалы наблюдения двухфазности смещаются в сторону высоких температур. Такая же закономерность характерна и для ряда олигомеров VI-VII-VIII и IV-V. Это обстоятельство свидетельствует о том, что межмолекулярные связи в олигомерах тем сильнее, чем больше молекулярная масса и содержание ОН-групп. Однако отсутствие единой последовательности для всех олигомеров в зависимости от содержания гидроксильных групп и молекулярной массы, вероятно, обусловлено различной температурой стеклования исследуемых олигомеров, что было отмечено выше. Следует заметить, что в образовании ассоциатов, по-видимому, заметную роль играют не только водородные связи, но и другие виды физических взаимодействий. Основанием для такого предположения является присутствие двух фаз в мономерном продукте (IV), не содержащем гидроксильных групп.

Значения энергии активации молекулярных движений, определенные по наклону касательных, проведенных к кривым зависимости T_{2a} от обратной температуры для различных олигомеров, находятся в пределах 13,3–16,8 ккал/моль. Эти величины хорошо согласуются с литературными данными по величине энергии активации сегментального движения в эпоксидных олигомерах [8].

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

Поступила в редакцию:
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Ли, K. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
2. Е. М. Бляхман, А. А. Никитина, Н. Л. Зеленина, З. А. Шевченко, Высокомолек. соед., A16, 1031, 1974.
3. Е. М. Бляхман, З. А. Шевченко, З. М. Алексеева, Высокомолек. соед., A18, 2208, 1976.
4. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1966.
5. Е. М. Бляхман, А. А. Никитина, З. А. Шевченко, Л. Н. Ремизова, И. А. Фаворская, Вестник ЛГУ, 1970, № 2, 147.
6. В. Д. Федотов, Г. М. Каиевский, Р. Г. Гафиятуллин, Докл. АН СССР, 217, 876, 1974.
7. А. И. Лоскутов, М. П. Загребенников, Л. А. Арсеньева, Высокомолек. соед., B16, 334, 1974.
8. D. W. Larsen, J. H. Strange, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 65, 1973.