

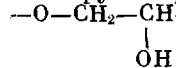
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО
И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПОВ

Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Закиров И. Н.,
Дериновский В. С., Штейнберг В. Г., Ланцов В. М.,
Розенберг Б. А.

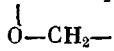
Эпоксидные сетчатые полимеры синтезируют поликонденсационным и полимеризационным способами, причем в случае отвердителей аминного типа поликонденсация протекает в присутствии первичных и вторичных аминов, а полимеризация — третичных аминов.

Отметим, что физико-механические свойства полимеров, получаемых этими способами, заметно различаются, причем лучшими свойствами обладают поликонденсационные эпоксиполимеры. Однако в промышленной практике широко применяют в качестве отвердителей как все вышеперечисленные амины, так и амины со сложной структурой, отличающейся смешанной функциональностью [1]. Структура эпоксиполимеров различных типов изучена далеко не в одинаковой мере. Если поликонденсационная эпоксидная структура исследовалась ранее различными методами [1, 2]: динамической механической релаксации, ИК- и ЯМР-спектроскопии, диэлектрическим, то полимеризационная структура практически не изучена.

Очевидно, что поликонденсационный и полимеризационный процессы должны приводить к образованию различных по структуре полимеров. В первом случае в узел сетки входит молекула отвердителя или ее фрагмент, причем каждый акт взаимодействия эпокси- и NH-групп приводит к образованию оксиэфириных фрагментов типа



Во втором случае узлом сетки является следующий фрагмент:



Существенное различие сетчатых структур должно проявиться в характере релаксационных процессов в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование релаксационных процессов в сетчатых полимерах на основе диглицидного эфира резорцина (ДГЭР) методами импульсного ЯМР и свободных колебаний на обратном крутильном маятнике, отличающимися высокой чувствительностью. Метод механических динамических испытаний использовали для изучения локальных, а ЯМР — крупномасштабных форм молекуларного движения соответственно в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

Времена ядерной магнитной спин-решеточной (CPP) T_1 и спин-спиновой релаксации (CCP) T_2 измеряли на импульсном когерентном релаксометре типа, подробно описанного в работе [3], на частоте 17 МГц. Измерения T_2 проводили по спаду свободной индукции и методом Хана, а T_1 — с помощью пар 180–90° импульсов. Методика измерения динамических механических потерь описана в работе [4]. Поликонденсационную сетку эпоксиполимера получали путем отверждения ДГЭР метафенилдиамином (МФДА) или 2,6-диаминопурином (ДАП) при стехиометрическом отношении функциональных групп. Другую сетчатую структуру получали полимеризацией ДГЭР под действием 5 мол. % *n*-диметилтолуидина (ПДМТ). Во всех случаях конверсию эпоксигрупп контролировали и она составляла 95–97 %. Использованные отвердители в композиции с ДГЭР обеспечивают наиболее высокие прочностные свойства эпоксиполимеров обоих типов [5].

Температурные зависимости времен ядерной магнитной релаксации изученных полимеров приведены на рис. 1. Обнаружено, что минимум на температурной зависимости T_1 проявляется только для сетчатой структуры полимеризационного типа при 150° (кривая 2), для полимера поли-

конденсационного типа минимум T_1 в изученном температурном диапазоне не проявляется (кривая 1). Этот факт свидетельствует о существенно меньшей жесткости полимеризационной сетки по сравнению с поликонденсационной.

Результаты анализа формы спадов поперечной намагниченности в полимерах показали, что для сеток поликонденсационного типа спад может

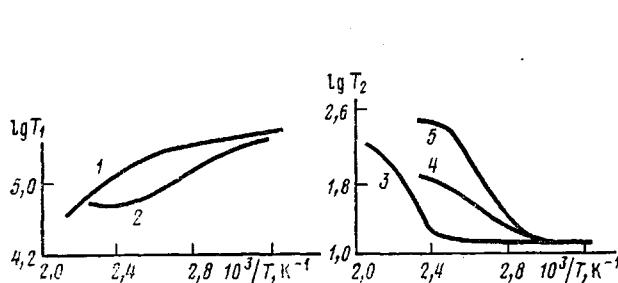


Рис. 1

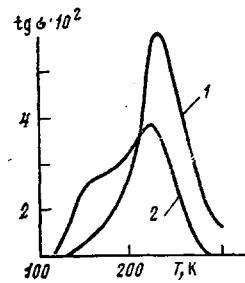


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость времен спин-решеточной (1, 2) и спин-спиновой (3–5) релаксации эпоксидополимеров, полученных при отверждении ДГЭР – ДАП (1, 3) и при полимеризации ДГЭР – 5% ПДМТ (2, 4, 5)

Рис. 2. Температурная зависимость угла механических потерь в полимерах ДГЭР – ДАП (1), ДГЭР – 5% ПДМТ (2)

быть охарактеризован единственным T_2 , а для полимеризационных сеток при температурах, больших ядерной температуры стеклования ($T_c = 80^\circ$), – двумя T_2 : длинным T_{2a} и коротким T_{2b} . Доказательством наличия в системе двух «фаз» с соответствующими T_{2a} и T_{2b} может быть существование между ними кросс-релаксации. Для ее обнаружения и измерения был использован метод Гольдмана – Шена [6, 7]. Найдено, что при температуре 140° кросс-релаксация имеется, а ее время составляет ~ 3 мс. Небольшая величина времени кросс-релаксации свидетельствует о быстром обмене намагниченностью между «фазами» вследствие сильного их взаимодействия [6, 7].

Можно предположить, что за «фазу» с коротким временем релаксации ответственны движения протонов полимеризационной сетки, а за «фазу» с длинным T_{2a} – движение протонов молекул третичного амина, который химически не связан с матрицей сетки. Однако такое предположение не оправдывается, так как расчет показывает, что доля протонов ПДМТ от общего числа протонов полимера не должна превышать 3,4%, в то время как измеряемая доля протонов в «фазе» a (P_a) составляет 55% при 120° и возрастает до 70% с увеличением температуры до 160° .

Отметим, что обычно [3] поведение протонов нейтральных молекул в матрице эпоксидополимеров характеризуется длинным временем ССР – T_{2a} , а населенность протонов в этой «фазе» строго соответствует расчетной величине и остается постоянной во всем измеряемом температурном диапазоне. Таким образом, наблюдаемая «двухфазность» системы характерная для самой структуры полимера и свидетельствует о ее неоднородности.

Различие исследуемых систем проявляется и в характере локальных форм молекулярной подвижности. Исследование динамических механических свойств этих полимеров выявило следующие особенности. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ в случае поликонденсационной сетки кроме области основного релаксационного перехода (α -переход) имеется четко выраженный β -переход с максимумом при 242K , обусловленный движением оксиэфирных фрагментов [8], и отсутствуют переходы при более низких температурах (рис. 2, кривая 1). В случае эпоксидополимеров полимеризационного типа также имеет-

ся β -переход, характеризующийся меньшей интенсивностью и смещением его максимума в сторону меньшей температуры 225К, что может свидетельствовать о большей подвижности фрагментов, определяющих данный переход в этом полимере. Отметим также, что для этого полимера характерно наличие заметно выраженного γ -перехода с максимумом при 180К, который обычно относят к мелкомасштабному движению концевых и боковых групп [9].

Существенно, что появление длинного времени ССП— T_{2a} и низкотемпературного релаксационного перехода, так называемого, γ -перехода наблюдали ранее [9, 10] для эпоксиаминных полимеров поликонденсацион-

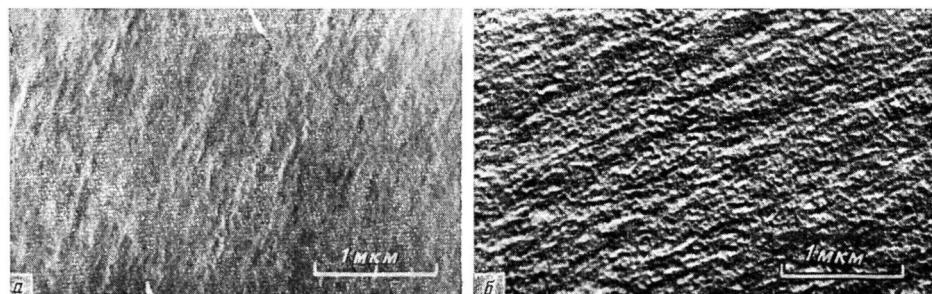


Рис. 3. Микрофотографии эпоксиполимера ДГЭР—3% ПДМТ (а) и ДГЭР—ДАП (б)

ного типа при неполной конверсии эпоксигрупп или нестехиометрическом отношении функциональных групп компонентов. Предполагалось, что эти релаксационные процессы вызваны движением протонов подвижных участков сетчатой структуры, характеризующихся повышенным содержанием концевых групп или хвостов, т. е. появление новых релаксаторов связано со структурными дефектами топологического устройства сетки.

Поскольку конверсия эпоксидных групп в исследуемых нами полимерах составляет 95—97%, появление T_{2a} и γ -перехода в полимере полимеризационного типа, по-видимому, обусловлено специфической особенностью его природы. Действительно, как уже отмечалось, узлы трехмерных полимеров двух типов имеют различную природу. Кроме этого, известно, что полимеризация α -окисей под действием третичных аминов сопровождается рядом побочных реакций ограничения растущей цепи, основная из которых приводит к накоплению в полимере двойных связей винилиденовой природы и гидроксильных групп [11].

В принципе, появление двух времен ССП может быть обусловлено различной степенью локальной упаковки макрочепей, как, например, в случае аморфно-кристаллических линейных полимеров [12]. В связи с этим можно было ожидать, что полимеризационная сетка окажется более микронеоднородной на надмолекулярном уровне. Однако электронно-микроскопические исследования¹ показали, что микрорельефность подвергнутой ионному травлению поверхности скола в полимере полимеризационной структуры (рис. 3, а) выражена существенно в меньшей степени, чем конденсационной (рис. 3, б). Этот факт может свидетельствовать о том, что полимеризационная сетка более однородна на надмолекулярном уровне. Поэтому наблюдаемый нами сложный процесс спин-спиновой релаксации в образцах полимеризационной структуры (рис. 1), по-видимому, вызван топологической дефектностью в устройстве сетки.

Таким образом, исследование локальных форм молекулярного движения и крупномасштабной подвижности сегментального типа показало, что трехмерные полимеры, образующиеся по механизму полимеризации

¹ Электронно-микроскопические исследования проведены Г. С. Заспинок.

эпоксидных олигомеров под действием третичных аминов, отличаются от эпоксиаминных полимеров конденсационного типа неоднородностью сетчатой структуры на молекулярном и топологическом уровнях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 88.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства, М.: Химия, 1979, с. 197.
3. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Изучение систем полимер — низкомолекулярное вещество методом ядерного магнитного резонанса. — Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 4, с. 749.
4. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Влияние плотности спивки на релаксационные свойства эпоксидных полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.
5. Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Кущ П. П., Кирьянова С. В., Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А. Исследование влияния вкладов полимеризационного и поликоаддесионного механизмов отверждения на физико-механические свойства эпоксидных связующих. — В кн.: Материалы научно-технической конференции «Модификация, структура и свойства эпоксидных полимеров». Казань: КИСИ, 1976, с. 35.
6. Goldman M., Shen L. Spin-Spin Relaxation in LiF₃. — Phys. Rev., 1966, v. 144, № 3, p. 321.
7. Assink R. A. The Study of Domain Structure in Polyurethanes by Nuclear Magnetic Resonance. — J. Polymer Sci., 1977, v. 15, № 1, p. 59.
8. Arridge R. G. C., Speak J. H. Mechanical relaxation studies of the cure of epoxy resins. I. Measurement of cure. — Polymer, 1972, v. 13, № 9, p. 443.
9. Hirai T., Kline D. E. Dynamic Mechanical Properties of Nonstoichiometric Amine-Cured Epoxy Resins. — J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 12, p. 3145.
10. Чистяков В. А., Фаррахов А. Г., Прокопьев В. П., Хозин В. Г. Исследование спин-спиновой релаксации в эпоксидных полимерах с различным содержанием отвердителя. — Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 8, № 8, с. 601.
11. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Исследование структуры олигомеров фенилглицидилового эфира методом ЯМР высокого разрешения. — Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 708.
12. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. Ядерная магнитная релаксация и молекулярная подвижность в полиэтилентерефталате. — Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.

Отделение Института
химической физики АН СССР
Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию
7.VII.1980

УДК 541.64:539.199

ПОДВИЖНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОТНОСИТЕЛЬНО ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ

Дадиванян А. К., Джавришян Дж. М., Агасарян В. Ю.,
Айрапетян Г. А.

В растворах и набухших образцах полимеров существует ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей — ближний ориентационный порядок полимер — растворитель [1—4]. Ориентация молекул растворителя относительно макромолекулярных цепей оказывает существенное влияние на оптические [5—11], электрические [12] и термодинамические [13—15] свойства полимеров. Ближний ориентационный порядок полимер — растворитель должен влиять и на подвижность молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекул.

Цель настоящей работы — выявить влияние корреляции ориентаций полимерных цепей и окружающих их малых молекул на вращательную подвижность последних. Подвижность молекул исследовали методом поляризованной флуоресценции, возможность использования которого для исследования подвижности как макромолекулярных цепей, так и малых молекул в полимерных системах была установлена в работах [16—19].

Была исследована поляризация флуоресценции систем ПВС — акридиновый оранжевый (АО) — вода и ПВС — флуоресцеин (натриевая соль) —