

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1982

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ СИСТЕМ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

*Дериновский В. С., Закиров И. Н., Ланцов В. М.,
Волков В. П., Розенберг Б. А.*

Изучена ядерная магнитная релаксация в двух эпоксидно-каучуковых системах с различной фазовой структурой. Показано, что в гетерофазной системе, образованной из плохо совмещающихся компонентов, гетерогенность существенно не влияет на динамику их молекулярных движений. В гомогенной системе, образованной из хорошо совмещающихся компонентов, проявляется сильное взаимное влияние их на молекулярную подвижность.

В настоящее время при модификации физико-механических свойств эпоксидных полимеров широко применяются реакционносопособные каучуки. При этом в случае хорошо совмещающихся компонентов образуются гомогенные эпоксидно-каучуковые композиции, тогда как при плохом совмещении получаются гетерофазные композиции, в которых каучук находится в виде самостоятельной фазы [1]. Можно полагать, что фазовая структура композиций будет оказывать существенное влияние на молекулярную подвижность компонентов системы. Поскольку этот вопрос освещен в литературе недостаточно, в данной работе было проведено исследование полимерных систем на основе сетчатых эпоксидных олигомеров (ЭО) — диглицидилового эфира резорцина (ДГР) и ЭД-20, отверженных диаминами и модифицированных низкомолекулярными каучуками различной химической структуры.

Эпоксидно-каучуковые композиции готовили двух типов. Первая система — на основе ЭД-20 и плохо совмещающегося каучука — олигодиенуретанэпоксида ПДИ-ЗА с $M_n=3500$. Отвреждение метафенилендиамином (МФДА) проводили по режиму, обеспечивающему максимальную глубину реакции (94–96%). Во второй группе образцов использовался ДГР, отверженный по методу, описанному в работе [2], эквивалентным количеством диаминопиридинина (ДАП) в присутствии полизифиуретанового каучука «Апетур-2» (А-2). Количество каучука в обеих системах менялось от 0 до 100 вес.%.

Времена ядерной магнитной поперечной T_2 , продольной T_1 и кросс-релаксации T_m измеряли импульсным методом на частоте 17 МГц: T_2 — по спаду свободной индукции и методом Хана, T_1 — посылкой пар 180°–90° импульсов, а T_m — методом Гольдмана — Шена [3]. Ошибка измерения значений времен релаксации не превышала 5%. Формы спадов свободной индукции или огибающих сигналов спинового эха были сложными и изменялись в зависимости от типа композиции и температуры. В табл. 1 и 2 представлены виды функций, описывающих кривые затухания поперечной намагниченности, и указаны интервалы температур, в которых они справедливы. Надежность разделения кривых затухания поперечной намагниченности на составляющие обусловливается большим различием (на один–два порядка) времен релаксации компонентов.

Кривые восстановления продольной намагниченности в системах с ПДИ-ЗА при температурах больших ~20° описывались суммой двух экспонент с характеристическими временами T_{1a} и T_{1b} . Однако в области температур около 70° эти кривые приближались к экспоненциальному.

Релаксационное поведение исходных компонентов ПДИ-ЗА и ЭД-20. На рис. 1 представлены температурные зависимости T_1 и T_2 исходных образцов ПДИ-ЗА, неотверженного, отверженного и полизепоксида на основе ЭД-20. Видно, что в спитом полизепоксиде во всем изученном интервале температур наблюдается единственное короткое T_2 , соответствующее гауссовой форме линии поглощения ЯМР. Это указывает на заторможенность сегментального движения в частоспитом образце. На температурной

Таблица 1

Уравнения, описывающие кривые затухания намагниченности в композициях с ПДИ-ЗА при различных температурах

Уравнение *	Интервал температуры (°С) для композиций			
	ПДИ-ЗА неотверженный	ПДИ-ЗА отверженный	ЭД-20+МДФА	ЭД-20+ПДИ-ЗА+МФДА
$A(t) = A_0 e^{-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{T_{2a}^2}}$	-90 - -50	-90 - -50	-90 - 160	-90 - -50
$A(t) = A_0 [P_a e^{-t/T_{2a}} + P_b e^{-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{T_{2b}^2}}]$	-50 - +30	-50 - 60	-	-50 - +60
$A(t) = A_0 f(t)$	+30 - 100	+60 - +160	-	-
$A(t) = A_0 [P_a f(t) + P_b e^{-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{T_{2b}^2}}]$	-	-	-	+60 - 160

* В уравнениях $A(t)$ и A_0 — значения поперечной намагниченности в момент времени t и в начальный момент соответственно, P_i — доля протонов с временем релаксации T_{2i} . При спадах вида $A(t) = A_0 f(t)$, где $f(t)$ — спадающая во времени неэкспоненциальная функция, T_2 определялась как время, в течение которого намагниченность уменьшалась в e раз.

Таблица 2

Уравнения, описывающие формы спада свободной индукции или огибающих спинового эха в композициях с А-2 при различных температурах

Уравнение	Интервал температуры (°С) для композиций			
	ДГР+ДАП	А-2 исходный	ДГР+ДАП+ + А-2 (30%)	ДГР+ДАП+ + А-2 (50%)
$A(t) = A_0 e^{-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{T_{2a}^2}}$	-95 - +140	-95 - 0	-95 - +25	-95 - 0
$A(t) = A_0 e^{-t/T_{2a}}$	-	0-10	-	-
$A(t) = A_0 f(t)$	-	10-140	-	-
$A(t) = A_0 [P_a e^{-t/T_{2a}} + P_b e^{-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{T_{2b}^2}}]$	-	-	25 - 60	0 - 40
$A(t) = A_0 [P_a e^{-t/T_{2a}} + P_b e^{-t/T_{2b}} + P_c e^{-\frac{\pi}{4} \frac{t^2}{T_{2c}^2}}]$	-	-	60 - 90	40 - 80
$A(t) = A_0 [P_a e^{-t/T_{2a}} + P_b e^{-t/T_{2b}} + P_c e^{-t/T_{2c}}]$	-	-	90 - 100	80 - 100

зависимости T_1 для этого образца имеется широкий минимум в области температур -40° , который, возможно, связан с заторможенным вращением CH_3 -групп [4, 5]. Уменьшение величин T_1 при температурах больших 80° вызвано началом влияния сегментальных движений цепей.

В неотверженном каучуке ПДИ-ЗА, начиная с температуры -50° и выше, развивается сегментальная подвижность и появляется длинное время поперечной релаксации T_{2a} . Отметим, что в спаде поперечной намагниченности неотверженного каучукового олигомера наблюдается компонента с долей протонов $\sim 5\%$, характеризуемая временем $T_{2b} \approx 12$ мкс. Увеличение температуры до 27° не изменяет ее величины, но при дальнейшем повышении температуры эта компонента исчезает. Наличие короткого времени T_{2b} в неотверженном каучуке свидетельствует, по-видимому, о присутствии в образце некоторых упорядоченных областей (включ-

чающих, возможно, концевые уретановые группы), которые плавятся при температурах выше 27° . Заметим, что наличие «фазы» с коротким временем релаксации обнаруживалось, например, в полиуретанах в работе [6].

В отверженном каучуке, как видно из рис. 1, до $\sim 20^\circ$ T_{2a} совпадает с временем поперечной релаксации для неотверженного образца, а при больших температурах на температурных зависимостях T_{2a} появляется отклонение от линейного роста. Уменьшение роста T_{2a} в температурной зависимости является следствием неусреднения диполь-дипольных взаимодействий из-за наличия в движении каучуковых молекул анизотропии, возникшей под влиянием химической сетки спивок [7]. Упорядоченная фаза в спитом каучуке сохраняется до $\sim 80^\circ$. Такое увеличение темпера-

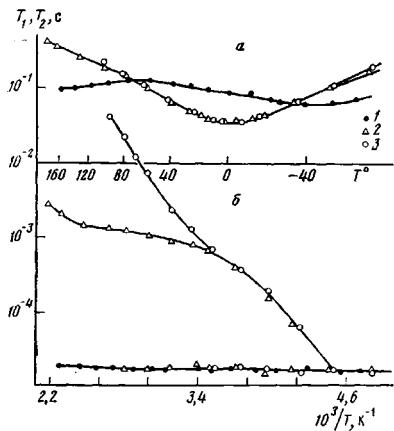


Рис. 1

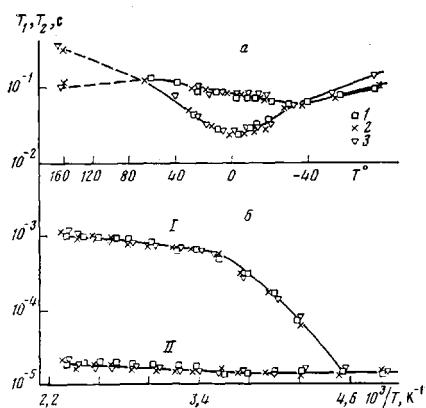


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости времен T_1 (а) и T_2 (б) от обратной температуры для различных композиций: 1 – ЭД-20, отверженный МФДА; 2 – ПДИ-ЗА, отверженный МФДА; 3 – ПДИ-ЗА неотверженный

Рис. 2. Зависимости T_1 (а), T_2 (I – T_{2a} , II – T_{2b}) (б) от обратной температуры для полиэпоксидных композиций на основе ЭД-20, отверженных МФДА, с содержанием каучука ПДИ-ЗА 15 (1), 30 (2) и 72 вес.% (3)

туры «плавления» обусловлено, по-видимому, стабилизирующими действием сетки спивок.

Обращает на себя внимание факт совпадения времен спин-решеточной релаксации в отверженном и неотверженном каучуках, а также совпадение температур начала роста T_{2a} и самих времен до 20° . Это указывает на то, что «размораживание» и характер высокочастотного мелкомасштабного сегментального движения цепей не изменяется с появлением спивок. Однако в спитом образце имеются низкочастотные движения, связанные с движением больших участков цепей, которые не проявляются в спин-решеточной релаксации, но оказывают сильное влияние на поперечную намагниченность.

Смесевые композиции с каучуком ПДИ-ЗА. Времена релаксации образцов ЭД-20, отверженных совместно с ПДИ-ЗА при различном его содержании, приведены на рис. 2. Видно, что в интервале температур от -90 до -30° во всех образцах наблюдается единственное время T_1 , причем значения его зависят от концентрации каучука. Наличие единственного времени T_1 в двухфазной системе связано с быстрой спиновой диффузией [8] между протонами молекул каучука и полиэпоксида. При более высоких температурах спин-решеточная релаксация характеризуется двумя временами T_1 . При этом из сравнения рис. 1 и 2 можно видеть, что величины T_{1a} в области от -20° до $+40^\circ$ совпадают со значениями T_1 исходного отверженного полиэпоксида, а значения коротких времен T_{1b} близки к величинам времен продольной релаксации исходного ПДИ-ЗА. Это позволяет заключить, что T_{1a} в композициях обязано движению про-

тонов молекул ЭД-20, а T_{1b} – движению протонов каучука. В пользу этого предположения свидетельствует совпадение населенности фазы со временем T_{1b} с расчетной долей протонов каучука. Появление раздельной спин-решеточной релаксации фаз дает возможность предположить отсутствие взаимодействия между ними вследствие их изолированности. Заметим, что при $\sim 70^\circ$ спин-решеточная релаксация характеризуется единственным временем T_1 , вследствие того, что величины T_1 фаз близки и экспериментально их трудно разделить. При 160° времена T_1 компонентов вновь хорошо разделяются. Анализ населенностей в этом случае показывает, что длинное время T_1 характеризует подвижность каучуковых молекул, а короткое – подвижность макромолекул ЭД-20.

Рассмотрим поведение времен поперечной релаксации. Из рис. 2 следует, что во всех смесевых композициях от низких температур до $\sim -50^\circ$ наблюдается единственное короткое время T_2 , соответствующее гауссовой форме линии поглощения ЯМР. Это указывает на заторможенность молекулярного движения в образцах. При более высоких температурах появляется по два времени поперечной релаксации T_{2a} и T_{2b} . Появление длинных времен T_{2a} обусловлено развитием сегментального движения каучуковых молекул. Такое предположение подтверждается совпадением измеряемой доли протонов P_a (населенности фазы a), ответственных за время T_{2a} , с расчетной долей протонов молекул каучука в композициях. Короткое время T_{2b} совпадает со значениями T_2 отверженного эпоксидного олигомера ЭД-20. Увеличение температуры ведет к росту интенсивности сегментального движения, а следовательно, к укорочению времен корреляции его и как следствие к росту T_{2a} . Отметим при этом, что изменение концентрации каучука от 15 до 100 вес. % не изменяет температуры начала роста T_2 . Дальнейшее увеличение температуры выше $\sim 20^\circ$ приводит к образованию плато на зависимостях $T_{2a}=f(1/T)$. Появление плато, также как и в исходном отверженном каучуке, обязано влиянию химической сетки спивок. Важным является то, что величина T_{2a} на плато не меняется с изменением концентрации каучука и близка к величине T_2 на плато в отверженном ПДИ-ЗА. Эта независимость значений T_{2a} на плато и температуры начала роста T_2 от концентрации ПДИ-ЗА позволяет предположить, что компоненты смеси не взаимодействуют друг с другом. Факт совпадения измеряемых величин P_a с их расчетными значениями указывает также на то, что число молекул каучука, присоединившихся к сетке ЭД-20, прецебрежимо мало, также как и пограничный слой, образованный молекулами компонентов смеси. Данное предположение согласуется с кинетическими данными по реакции отверждения аминами ЭО и концевых эпоксидных групп каучука, показавшими существенно более высокую реакционную способность ЭО по сравнению с каучуком.

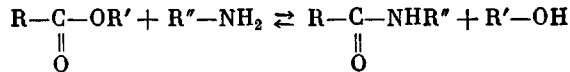
Дополнительное подтверждение отсутствия взаимодействия между фазами каучука и ЭО в спитом состоянии было получено из результатов измерения времен кросс-релаксации T_m в композициях методом Гольдмана – Шена при температурах больших 0° . Оказалось, что величина T_m^{-1} , характеризующая скорость обмена намагниченностью между фазами, составляет $\sim T_1^{-1}$. Это указывает на то, что фазы релаксируют независимо.

Таким образом, результаты исследования ядерной магнитной релаксации показывают, что введение плохо совмещающегося каучука ПДИ-ЗА в эпоксидный олигомер ЭД-20 приводит, по-видимому, к образованию несовмещенных сеток каучука и полизэпоксида. При этом каучуковая фаза распределена в эпоксидной матрице в виде отдельных включений при малых концентрациях ПДИ-ЗА (1–30%), а при больших концентрациях, наоборот, полизэпоксидная фаза диспергирована в каучуковой матрице. Динамика спитых каучуковых молекул мало изменяется под влиянием отверженного полизэпоксида.

Смесевые композиции с каучуком А-2. Рассмотрим результаты изучения времен поперечной релаксации в композиции ДГР+ДАП+А-2, компоненты которой, как показано в работе [2], являются хорошо совмещающимися. На рис. 3 представлены температурные зависимости времени T_2 образцов, откуда следует, что в исходном каучуке во всем изученном ин-

тервале температур наблюдается единственное время T_2 . Увеличение температуры выше -5° приводит к появлению в каучуке сегментальной подвижности и как следствие к росту T_2 .

Ранее [2] было показано, что при модификации полиэпоксида каучуком А-2 происходят реакции межцепного обмена, что обусловлено химическим взаимодействием каучука и отвердителя по схеме



Следствием этой реакции является «встраивание» фрагментов молекул каучука в эпоксидную сетку, а также образование низкомолекулярных остатков молекул каучука.

Как видно из рис. 3, в образцах, содержащих 50 и 30% каучука, наблюдаются по три времени T_2 . Из них наиболее длинное время, по-видимому, характеризует движение низкомолекулярных остатков молекул ка-

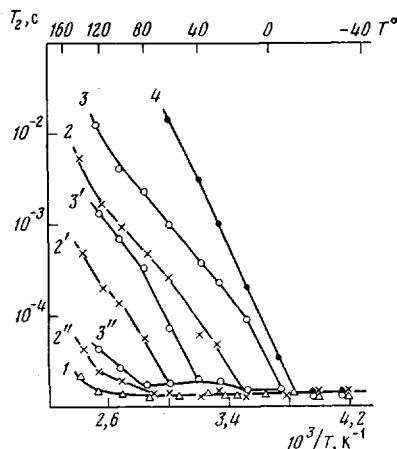


Рис. 3. Температурные зависимости времен T_2 (1, 4), T_{2a} (2, 3), T_{2e} (2', 3'), T_{2e} (2'', 3'') для отверждаемых композиций ДГР+ДАП, содержащих 0 (1), 30 (2, 2', 2'') и 50 вес.% каучука А-2 (3, 3', 3'') и для исходного А-2 (4)

учука. Действительно, использование количественных данных по экстракции непрореагировавшего каучука (табл. 2 в работе [2]) позволило оценить долю протонов в наиболее подвижной фазе. Оказалось, что эта расчетная доля достаточно хорошо совпадает с экспериментальными значениями P_b . Такое совпадение результатов является еще одним доказательством наличия реакций межцепного обмена.

Данные по экстракции позволили также оценить доли протонов «встроенных» фрагментов молекул каучука. Грубое совпадение этой расчетной доли с экспериментальными значениями P_b позволяет предположить, что за время T_{2a} могут быть ответственны движения «встроенных» фрагментов молекул каучука, а также концевых фрагментов. Тогда T_{2e} , по-видимому, характеризует частоспиральные участки полиэпоксида. Важно заметить, что низкомолекулярные фракции из остатков каучука оказывают заметный пластифицирующий эффект на модифицированную сетку ДГР. Такой эффект проявляется в уменьшении температуры начала роста T_{2a} и T_{2e} с увеличением концентрации каучука. Следовательно, полиэпоксид, модифицированный каучуком А-2, имеет значительную неоднородность кинетических свойств молекул и структуры.

Таким образом, на примере изучения ядерной магнитной релаксации в двух системах, отличающихся фазовой структурой, установлена связь между структурой и динамическими свойствами компонентов эпоксидно-каучуковых систем. Показано, что плохо совмещающийся каучук, образуя самостоятельную фазу, не влияет на молекулярную подвижность в полиэпоксиде. При хорошей совместимости компонентов проявляется сильное взаимное влияние на динамику сегментальных движений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даудали А. А., Волков В. П., Глотова Ю. К., Иржак В. И., Карцовник В. И., Рогинская Г. Ф., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 405.
2. Штейнберг В. Г., Волков В. П., Заспинок Г. С., Карцовник В. И., Мелентьев А. Г., Найдовский Е. С., Pannoport Л. Я., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2298.
3. Goldman M., Shen L. Phys. Rev., 1966, v. 144, № 1, p. 321.
4. Allen G., Coville M., John R., Warren R. Polymer, 1970, v. 11, № 9, p. 492.
5. McCall D., Falcone D. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, № 566, p. 262.
6. Assink R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 59.
7. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
8. Wardell G. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 8, p. 3441.

Казанский инженерно-строительный институт
Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.VI.1981

STUDY OF EPOXIDE-RUBBER SYSTEMS BY IMPULSE NMR METHOD

*Derinovskii V. S., Zakirov I. N., Lantsov V. M.,
Volkov V. P., Rozenberg B. A.*

Summary

The nuclear magnetic relaxation in two epoxide-rubber systems with various phase structure has been studied. In heterophase system containing the poorly compatible components the heterogeneity does not affect essentially the dynamics of molecular motions. In homogeneous system consisting of compatible components their strong mutual influence on molecular mobility is observed.