

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ВИБРООБРАБОТКЕ

*Хозин В. Г., Каримов А. А., Дементьев И. Н.,
Френкель С. Я.*

Современные представления о структурообразовании сетчатых полимеров учитывают влияние надмолекулярной структуры исходных реакционноспособных олигомеров на кинетику реакций поликонденсации или полимеризации и на структуру и свойства конечного материала. Идея «структурной наследственности» доминирует в работах по физической модификации, основанных на воздействии магнитных, электрических и механических полей на реакционноспособные олигомеры [1–5]. Общепринятым становится представление об ассоциатной структуре жидких

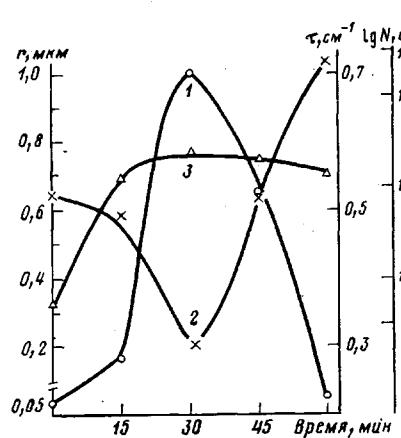


Рис. 1

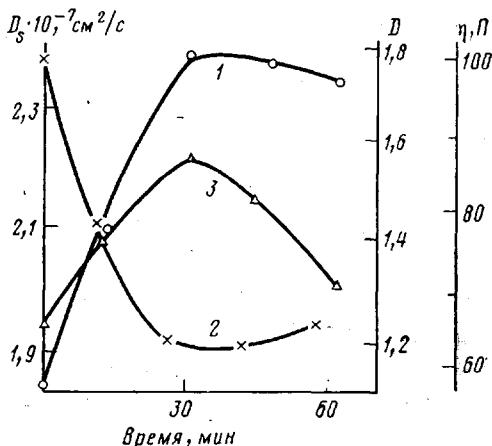


Рис. 2

Рис. 1. Изменение среднего размера неоднородностей r (1), их концентрации N (2) и мутности τ (3) при $\lambda=540$ нм олигомера ЭД-20 в зависимости от времени вибробоработки

Рис. 2. Кривые изменения относительной интенсивности D полосы 3500 см^{-1} (1), коэффициента самодиффузии D_s (2) и вязкости η от времени вибробоработки (3)

олигомеров. Основания для этого убедительны: во-первых, во всех жидкостях даже слабые взаимодействия, не говоря о сильных, таких как водородные связи, приводят к образованию ассоциатов [6]; во-вторых, молекулы реакционноспособных олигомеров кроме функциональных групп содержат полярные группы и атомы, и поэтому в них существуют сильные межмолекулярные взаимодействия, которые, как известно [7–9], оказывают большое влияние на их свойства, в частности на реакционную способность [10]. Однако вопросы о строении самих ассоциатов, времени их «жизни», природе связей, иерархии до сих пор остаются неясными, так же как и характер их изменения при внешних воздействиях на олигомер.

В данной работе сделана попытка выявить влияние виброакустической обработки на структуру эпоксидных олигомеров и их свойства.

Исследовали промышленный диановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72 М-400). Отвердителем служил дистилентриамин (ДЭТА, ТУ 62-02-433-67). Вибробоработку проводили при 60° на частоте 18 кГц в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Подводимая мощность составляла 400 Вт. Влияние вибробоработки определяли после снятия силового поля по вязкости (на вискозиметре «Реотест-2» при 30°) и коэффициенту самодиф-

фузии, измеренному на ЯМР-спектрометре с частотой передатчика 60 МГц по методике, описанной в работе [11]. Количественную оценку ассоциатной структуры проводили методом спектра мутности [12], используя спектрофотометр СФ-26. С целью оценки изменения водородных связей в олигомере определяли изменение валентных колебаний ОН-групп в области 3500 см^{-1} с помощью ИК-спектрометра UR-20.

Из рис. 1 (кривая 3) наглядно видна экстремальная зависимость мутности олигомера ЭД-20 от времени виброобработки. Определенные из спектров мутности размеры r и количество N в единице объема «ядер неоднородностей», интерпретируемых как ассоциаты, также меняются в зависимости от времени воздействия на олигомер экстремально (кривые

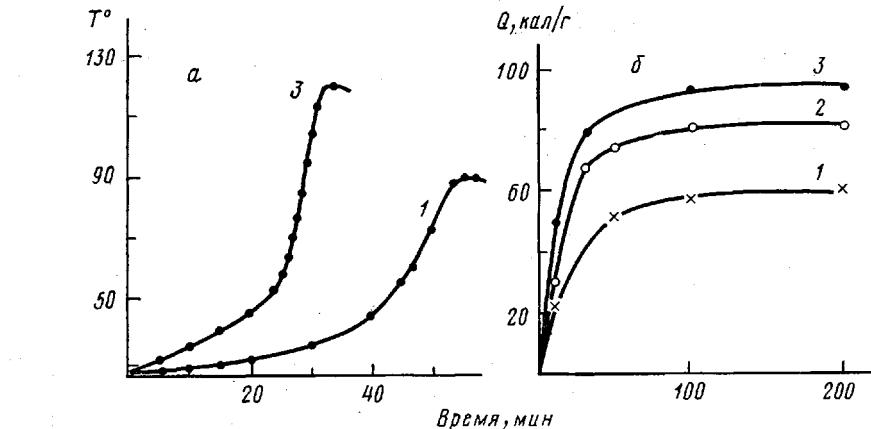


Рис. 3. Термометрические кривые отверждения (а) и калориметрические кривые тепловыделения (б) олигомера ЭД-20 отвердителем ДЭТА без виброобработки (1) и после виброобработки в течение 15 (2) и 30 мин (3)

1 и 2). При этом размеры ассоциатов в исходном олигомере $\sim 500-600 \text{ \AA}$ (блики к размерам глобул на электронно-микроскопических снимках олигомера ЭД-20, опубликованных в работе [13]). Рост размеров ассоциатов при вибродействии свидетельствует о перестройке структуры, наличии иерархических уровней.

Интересны данные, полученные методом ИК-спектроскопии, по изучению степени водородного связывания. На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость относительной интегральной интенсивности D полосы 3500 см^{-1} , характеризующей связанные гидроксильные группы в олигомере ЭД-20 от времени обработки (интегральную оптическую плотность полосы 3500 см^{-1} относили к оптической плотности полосы внутреннего стандарта 3063 см^{-1} и нормировали к единице для необработанного образца). Видно, что она также описывается кривой с максимумом при 30 мин. Это позволяет считать, что увеличение размеров ассоциатов и свойств, связанных с ним, обусловлено изменением числа водородных связей, суммарная энергия которых, по-видимому, увеличивается при оптимальном времени виброобработки.

Коэффициент самодиффузии D_s , характеризующий микровязкость олигомера, уменьшается с увеличением времени внешнего воздействия, достигая минимума при 30 мин (кривая 2). Динамическая вязкость изменяется также по кривой с максимумом (кривая 3), соответствующим наибольшему размеру ассоциатов и максимуму межмолекулярного взаимодействия. Полученные данные хорошо согласуются с опубликованными [14], где на основе результатов ИК-спектроскопии и релеевского светорассеяния предложена модель молекулярных агрегатов в эпоксидных олигомерах, образованных за счет водородных связей между группами ОН и эпоксигруппами соседних цепей.

Исходя из этого можно ожидать проявления «химической активации в ассоциатах», о которых писали Кабанов [7], Бляхман [10]. Розенберг

[15]. Они показали, что процесс отверждения эпоксидных смол амиами идет через образование промежуточных комплексов CH_2-CH , и поэтому водородная связь химически активирует $\text{O} \dots \text{H}-\text{B}^\delta$

эпоксидную группу. По этой причине увеличение размера ассоциатов с большим числом водородных связей должно ускорять реакцию отверждения эпоксидных смол амиами.

Эксперименты, проведенные термометрическим методом (рис. 3, а) и на сканирующем калориметре (рис. 3, б), показали, что виброобработка ускоряет реакцию отверждения и увеличивает тепловыделение.

По-видимому, в основе этого эффекта лежат превращения, заключающиеся в увеличении размера ассоциатов и суммарной энергии межмолекулярных водородных связей в них. В свою очередь это оказывает влияние не только на физические свойства олигомеров, но и на их реакционную способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
2. Каспаров С. Г., Акугин М. С., Меньшутин В. П., Афонин А. Н., Петров С. С. Пласт. массы, 1977, № 2, с. 67.
3. Молчанов Ю. М., Родин Ю. П., Кисис Э. Р. Механика полимеров, 1978, № 3, с. 537.
4. Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д. В кн.: Исследования по молекулярной физике и физике твердых тел. Киев: Наукова думка, 1976, с. 146.
5. Хозин В. Г., Габдарахманов Ф. Х., Хабибуллин Ю. Х., Чистяков В. А., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 628.
6. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976, с. 296.
7. Кабанов В. А. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1965, с. 25.
8. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, с. 207.
9. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
10. Бляхман Е. М., Никитина А. А., Зеленина Н. Л., Шевченко З. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1031.
11. Скирда В. Д., Стежко А. Г., Азанчеев Н. М., Маклаков А. И., Пименов Г. П. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Изд-во Рижск. политехн. ин-та, 1977, с. 76.
12. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977, с. 177.
13. Лоскутов А. И., Загребенникова М. П., Арсеньева П. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 334.
14. Stevens G. C., Champion I. V., Dandridge A. C. IUPAC. Makro Mainz: 26th Internationale Simposium of Makromolekulare. Mainz, 1979. Prepr. Short. Commun., v. 2, p. 750.
15. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1982

Казанский инженерно-строительный
институт

УДК 541(49+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОХЛОРИДА ПОЛИ-2,5-ДИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4 С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Жаймина Г. М.

Изучение особенностей реакции образования комплексов (структурой и состава комплексов, влияния конформационного состояния макромолекул и природы ионов металлов на формирование комплексов) представляет значительный интерес [1]. Повышенное сродство функциональных групп