

УДК 541.64:539.199:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н.,
Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С.

На основе данных по ядерной магнитной поперечной релаксации изучен ряд эпоксиаминных полимеров, полученных при разном соотношении эпоксидных и аминных групп и разной концентрации замещения диэпоксида на моноэпоксид (при стехиометрическом соотношении). Двухкомпонентный характер времен поперечной релаксации, значения и характер температурного и концентрационного изменения населенностей выделенных групп протонов могут быть связаны с топологией сетчатой структуры.

Специфика сетчатого строения разных полимеров, в частности эпоксиаминных (ЭП), предопределяет широкий комплекс их физических свойств [1]. На топологическом уровне в таких структурах можно выделить разные типы фрагментов. По функциональному признаку элементы, примыкающие к любому данному узлу естественно подразделять [1] на узловой фрагмент, межузловые цепи и «концы», т. е. молекулы, присоединенные одним концом к узловому фрагменту. Кinetические свойства (спектры времен корреляции или релаксации вращательного движения) таких фрагментов должны быть различными. Это различие с повышением температуры может возрастать, поскольку движение межузловых цепей под влиянием узлов с ростом температуры становится анизотропным [2]. В то же время релаксационные свойства «однотипных» фрагментов должны зависеть от функциональности (связности) узла, позволяя рассматривать узел с примыкающими участками цепей в качестве кинетического «сегмента» [3]. Очевидно, сложный характер топологических структур сеток будет предопределять и сложный спектр их релаксационных свойств.

Изучая особенности и природу неоднородности кинетических свойств подобных материалов можно глубже понять природу молекулярного движения в полимерных сетках и ее связь с топологией структуры. Для изучения этого вопроса применяется импульсный метод ЯМР, зарекомендовавший себя как чувствительный к неоднородности кинетических свойств молекул в разных [4–6], в том числе сетчатых [2, 3, 7–9] системах.

В качестве объектов исследования использованы эпоксидные полимеры, полученные на основе эпоксидного дианового олигомера ЭД-24 и ароматического диамина 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (ДХ). Методика получения и характеристика ЭП приведены в работе [10], фракционный состав ЭД-24 – в работе [11]. Изучено два ряда ЭП: ряд, полученный в результате варьирования соотношения ЭД-24 и ДХ (система 1), и ряд с частичным замещением ЭД-24 на глицидиловый эфир фенола (ФГЭ) при стехиометрическом соотношении компонентов ($K_{ct}=1$) – система 2.

Измерения проведены на лабораторном импульсном когерентном релаксометре на частоте 17 МГц в интервале температур 20–215°. Затухание поперечной намагниченности регистрировали по спаду индукции после 90°-ного импульса или по методу Карра – Парселла – Мейбума – Джила [12]. Перед каждым измерением образцы термостатировали в течение ~25 мин.

В общем случае затухание поперечной намагниченности оказалось неэкспоненциальным и представляло собой суперпозицию двух-трех компонент, соответствующих лоренцевым или лоренцевой и гауссовой (или гауссоподобной) формам линии ЯМР-поглощения. Анализ кривой затухания проводили в пределах уменьшения

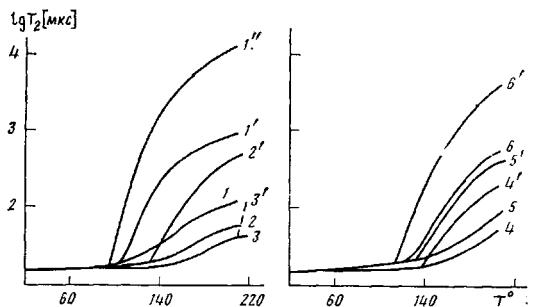


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости T_{2c} (1-6); T_{2a} ($1'-6'$) и T_{2a} ($1''$) для образцов системы 1 при значениях $K_{ct}=0,6$ ($1-1''$); 0,8 ($2, 2'$); 1,0 ($3, 3'$); 1,4 ($4, 4'$); 1,6 ($5, 5'$); 2,0 ($6, 6'$)

Рис. 2. Зависимости T_{c^a} (1), T_c (2) и доли P_c (3) от значений K_{ct} для образцов системы 1

намагниченности до 5–7% от начального значения. Каждая компонента спада характеризуется своим значением T_2 и населенностью протонов P . На основе данных работы [8] о наличии обмена намагниченностью между выделенными группами протонов в отверженном амином диглицидиловом эфире дифенилолпропана полагается, что многокомпонентность T_2 обусловлена неоднородностью кинетических свойств разных фрагментов полимерной сетки.

Результаты измерения T_2 для образцов с разным соотношением компонент K_{ct} приведены на рис. 1. Видно, что во всех образцах с ростом температуры T_2 начинает возрастать, характеризуя активацию вращательного движения на частоте $\sim 10^4$ Гц. Соответствующее значение температуры T_{c^a} зависит от величины K_{ct} (рис. 2, кривая 1). Аналогично (рис. 2, кривая 2) меняется температура стеклования T_c , определенная термомеханическим методом. Как следовало ожидать [13], наиболее высокие значения T_{c^a} и T_c характерны для образцов с эквифункциональным соотношением эпоксидных и аминных групп. Причем крутизна этих зависимостей при $K_{ct} < 1$ и > 1 оказывается различной, а их вид аналогичен зависимостям максимально возможной температуры стеклования T_c от значения K_{ct} для подобных систем [13]. Поскольку при $K_{ct} < 1$ изменение функциональности узлов сопровождается соответствующим ростом числа концов, как и в работе [13], полагается, что разная величина крутизны зависимости T_c от K_{ct} при $K_{ct} < 1$ и > 1 обусловлена «пластифицирующим» эффектом концов.

Из рис. 1 видно, что даже в образце с $K_{ct}=1$ при $T > 205^\circ$ можно выделить два ансамбля протонов, релаксирующих с различными временами T_2 . Быстро затухающая компонента имеет гауссову форму, когда амплитуда намагниченности убывает пропорционально квадрату времени наблюдения. Соотношение населенностей выделенных групп протонов ~ 1 , что сравнимо с соотношением концентраций четырех- и трехфункциональных узлов в подобных ЭП по данным машинного моделирования [13]. При отклонении от стехиометрии двухкомпонентность T_2 наблюдается при все более низких температурах, а значение P_c в области $K_{ct} \approx 0,6-1,4$ монотонно убывает (рис. 2, кривая 3). Качественно эта зависимость согласуется с результатами работы [13] о концентрации узлов разной связности в подобных ЭП. Используя эти данные для оценки вероятности существования узлов разной функциональности, можно оценить доли протонов, входящих в разные типы фрагментов сетчатой структуры

$$P_i^k = \frac{25(4-i)K_{ct}}{48+12K_{ct}} \mathcal{P}_i, \quad P_i^a = \frac{13iK_{ct}}{48+12K_{ct}} \mathcal{P}_i, \quad P_i^{узл} = \frac{8K_{ct}}{48+12K_{ct}} \mathcal{P}_i \\ (\text{при } K_{ct} < 1)$$

$$P_i^u = \frac{13iK_{ct}}{52+8K_{ct}} \mathcal{P}_i, \quad P_i^{узл} = \frac{8K_{ct}}{52+8K_{ct}} \mathcal{P}_i \quad (\text{при } K_{ct} > 1),$$

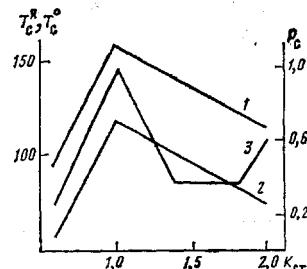


Рис. 2

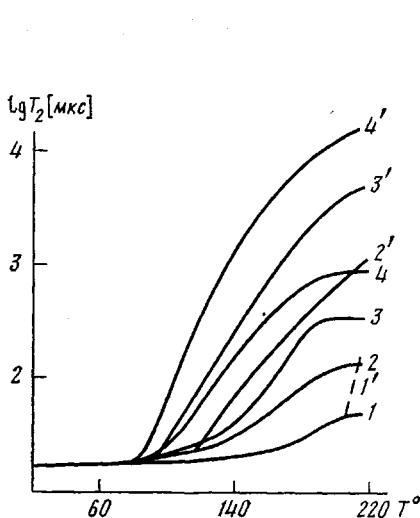


Рис. 3

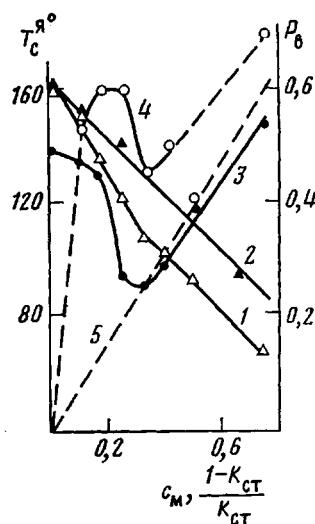


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости T_{2c} (1–4) и T_{2B} (1'–4') для образцов системы 2 при $c_m=0$ (1, 1'); (2, 2'); 0,4 (3, 3'); 0,5 ФГЭ (4, 4')

Рис. 4. Зависимости T_c^a (1) и населенности P_B при 215° (3) и при $T_c^a+(20-30^\circ)$ (4) от мольной доли ФГЭ; 5 – расчетная доля ФГЭ, 2 – зависимость T_c^a от $(1-K_{ct}/K_{ct})$ для образцов системы 1

где P_i^k , P_i^n , P_{uzl} – доли протонов, входящих в концы, межузловые цепи и узловые фрагменты соответственно; \mathcal{P}_i – вероятность существования узла с функциональностью i .

При оценке значений P_i полагали, что в ЭД-24 долей молекул, отличных от диглицидилового эфира дифенилолпропана [11], и вероятностью вторичных реакций отверждения [13, 14] можно пренебречь. Считали, что подвижность однотипных фрагментов возрастает по мере уменьшения функциональности узла i ; а при данном значении i наиболее подвижными фрагментами являются концы, наименее – узловой фрагмент. Тогда согласие между опытными (P_b , P_c) и расчетными ($P^{расч}$) значениями населения для образцов с $K_{ct}=0,8$ и $1,2$ достигается при условиях $P_b^{расч} = P_2^k + P_2^n + P_2^{uzl} + P_3^k \sim 0,45$ ($P_b \sim 0,44$ при $\sim 160-205^\circ$) и $P_b^{расч} = P_2^n + P_2^{uzl} + P_3^n \sim 0,45$ ($P_b \sim 0,4$ при $\sim 180-205^\circ$) соответственно. При $K_{ct}=1,4$ из аналогичных соображений следует $P_b^{расч} = P_2^n + P_2^{uzl} + P_3^n \sim 0,56$ ($P_b \sim 0,61$ при $\sim 190-205^\circ$). Для других образцов этой системы оценка $P_b^{расч}$ оказывается некорректной, поскольку вклад протонов фрагментов с $i=0$ и 1 может оказаться существенным, а данные о концентрации соответствующих узлов в работе [13] отсутствуют.

На основе этих оценок и сопоставления зависимостей P_c и P_b от величины K_{ct} с данными машинного моделирования сетчатой структуры родственных эпоксидных полимеров [13] полагается, что выделенная в образцах с $K_{ct}=0,6-1,4$ «с»-группа протонов преимущественно характеризует релаксацию четырехсвязных узловых фрагментов и примыкающих к ним межузловых цепей. В состав группы более подвижных протонов при $K_{ct}<1$ основной вклад вносят протоны концов, а при $K_{ct}>1$ – межузловых цепей, примыкающих к узлу с наименьшей функциональностью.

Из рис. 2 (кривая 3) следует, что в области $K_{ct}=1,4-1,8$ величина P_c практически не меняется, а при $K_{ct}>1,8$ даже возрастает. Вероятно, в соответствующих образцах она определяется преимущественно числом протонов, входящих в трех- (при $K_{ct}=2$ даже двух-) функциональные узловые фрагменты и примыкающие к ним межузловые цепи, поскольку концентрация четырехфункциональных узлов с ростом K_{ct} убывает. Качественно это мнение также согласуется с данными работы [13].

Выше отмечалось, что при $K_{ct}<1$ изменение функциональности сопровождается увеличением числа концов. Поэтому представляет интерес

сравнить полученные для таких образцов результаты с данными для системы 2.

На рис. 3 приведены температурные зависимости T_2 в образцах с разной мольной долей c_m замещения ЭД-24 на молекулы ФГЭ. Величина c_m определяется соотношением

$$c_m = \frac{[\text{ФГЭ}]}{2[\text{ЭД-24}]+[\text{ФГЭ}]}$$

Из рис. 3 следует, что увеличение доли концов приводит к уменьшению T_c^* , а двухкомпонентность T_2 наблюдается при все более низких температурах. Величина T_c^* для этих образцов оказывается (рис. 4, кривые 1, 2) существенно меньше, чем для образцов системы 1 при одинаковой концентрации $\left(c_m = \frac{1-K_{ct}}{K_{ct}} \right)$ концевых фрагментов. Вероятно, более

короткие концы в системе 2 обладают более высокой подвижностью, чем концы в системе 1, содержащие громоздкий фрагмент молекулы дифенилолпропана. Даже если значения T_c^* для образцов обеих систем оказываются практически одинаковыми, релаксационные свойства могут существенно отличаться. Так, для образца с $K_{ct}=0,6$ выделена (рис. 1, кривая 1) третья компонента намагниченности с наиболее коротким значением T_2 , которая не обнаруживается в композиции с ФГЭ при $c_m=0,5$.

Зависимости доли подвижных протонов P_b при разных температурах от величины c_m приведены на рис. 4. Видно, что при $c_m \geq 0,25$ и 215° значение P_b близко к расчетной доле протонов ФГЭ $\left(\sum_0^3 P_{i^k} \right)$. Это позволяет

сделать вывод, что группа наиболее подвижных протонов в образцах системы 2 при таких условиях преимущественно состоит из протонов концов. Однако в области температур $\sim T_c^* + (20-30)^\circ$ P_b существенно выше доли

$\sum_0^3 P_{i^k}$ (рис. 4, кривая 5), особенно при $c_m < 0,325$. Вероятно, в таких

условиях в величину P_b дают также вклад протоны других фрагментов, связанные с узлами наименьшей функциональности. Естественно, при малой концентрации концов такой вклад может оказаться даже основным.

Уменьшение величин P_b происходит при таких температурах, когда крутизна зависимостей T_{2c} уменьшается, а на кривых $T_2=f(T)$ появляется плато (рис. 3). В работе [2] показано, что для межузловых цепей, удовлетворяющих гауссовой статистике, величина $T_2^{\text{плато}}$ пропорциональна длине межузловой цепи. На основе этого полагается, что рост значений $T_2^{\text{плато}}$ при увеличении концентрации ФГЭ обусловлен ростом средней длины участков сетки, содержащих двухфункциональные узлы. Заметим, что столь отчетливо выраженных плато на кривых $T_{2c}=f(T)$ в образцах системы 1 (при $K_{ct} < 1$) не наблюдается. Возможно, спектр времен корреляции в композициях с разным соотношением эпоксидных и аминных групп является более сложным, чем в образцах системы 2, из-за наличия громоздкого фрагмента молекулы дифенилолпропана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1972, с. 248.
2. Готлиб Ю. Я., Лившиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
3. Тарасов В. П., Смирнов Ю. Н., Ерофеев Л. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, с. 24, № 11, с. 2379.
4. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Успехи химии, 1979, т. 48, № 4, с. 749.
5. McBrierty V. J. Farad Discuss. Chem. Soc., 1979, v. 68, № 6, p. 78.
6. Zimmerman F. K., Britten W. E. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, № 10, p. 1328.
7. Федотов В. Д., Чернов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 216.
8. Lind A. C. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 241.

9. Дериновский В. С., Закиров И. Н., Ланцов В. М., Волков В. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2390.
10. Пактер М. К., Паррамонов Ю. М., Зайцев Ю. С., Резникова М. З. В кн.: Реакционноспособные олигомеры. Синтез, свойства, методы исследования. М.: НИИТЭХИМ, 1983, с. 54.
11. Пактер М. К., Кузаев А. И., Яровая Е. П. Пласт. массы, 1982, № 5, с. 45.
12. Meiboom S., Gill D. Rev. Scient. Instrum., 1958, v. 29, № 8, p. 688.
13. Саламаткина О. В., Акопян Е. Л., Руднев С. Н., Владимиров Л. В., Осимян В. Г., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 179.
14. Жорина Л. А., Кнунянц М. И., Нечеволова Е. М., Владимиров Л. В., Зеленецкий А. И., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 811.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
30.VIII.1984

Украинский научно-исследовательский
институт пластмасс

**STUDY OF MOLECULAR MOBILITY OF EPOXY-AMINE POLYMERS
BY IMPULSE NMR METHOD**

**Lantsov V. M., Pakter M. K., Abdurakhmanova L. A., Zakirov I. N.,
Paramonov Yu. M., Zaitsev Yu. S.**

S u m m a r y

Basing on the data of nuclear magnetic relaxation some epoxy-amine polymers obtained with various ratios of epoxy and amine groups and various degrees of substitution of diepoxyde by monooepoxide (for stoichiometric ratio) have been studied. Two-component character of relaxation times, values and character of the temperature and concentrational change of occupation of considered groups of protons can be related with topology of the network structure.