

УДК 541 (127+64)

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Ланцов В. М., Пактер М. К., Иржак В. И., Абдрахманова Л. А.,
Абрамова Е. И., Закиров И. Н., Васильев Г. И.,
Зайцев Ю. С.

Методом импульсного ЯМР проведено изучение релаксационных свойств эпоксидных олигомеров. Кинетическая неоднородность связана или с фазовым разделением или с наличием широкого фракционного состава олигомерной системы. Сопоставление данных, полученных методом импульсного ЯМР, с результатами вискозиметрического и диэлектрического методов исследования, показало, что решающий вклад в характер температурной зависимости релаксационных параметров вносит свободный объем системы.

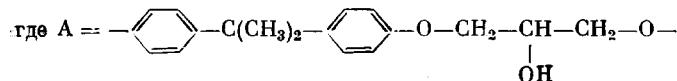
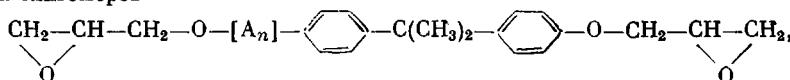
Исследование эпоксидных полимеров и олигомеров импульсным методом ЯМР [1–3] показало, что для этих систем характерным является наличие кинетической неоднородности, т. е. спад намагниченности во времени характеризуется двумя (иногда и более) временами поперечной релаксации T_2 . В качестве причины этого были предложены различные факторы, в частности наличие в олигомерной системе ассоциатов [1], различных молекулярных структур в эпоксидной сетке [2, 3] и т. д. Цель настоящей работы — изучение импульсным методом ЯМР ряда олигомерных эпоксидных систем с тем, чтобы решить вопрос о природе кинетической неоднородности этих систем.

ЯМР исследования проводили на лабораторном спектрометре на частоте $\nu \sim 17$ МГц для протонов в области температур от 258 до 423 К. Кривые затухания поперечной намагниченности (КЗПН) регистрировали известными методами Хана [4], Карра — Парселя — Мейбаума — Джила [5] или по спаду свободной индукции. Форму кривых затухания анализировали в пределах убывания намагниченности до $\sim 5\text{--}7\%$ от начального значения. Восстановление продольной намагниченности изучали с помощью последовательности импульсов 180°–90°.

Для опенки наивероятнейших значений времен диэлектрической релаксации на лабораторном приборе исследовали температурную зависимость тангенса диэлектрических потерь в области частот от 10^3 до $2,47 \cdot 10^6$ Гц.

Фракционный состав олигомерных систем определяли как и в работе [6] методом ГПХ на хроматографе «Уотерс». Для одного из олигомеров методом импульсного градиента магнитного поля по методике, описанной в работе [7], получены коэффициенты самодиффузии молекул D_s .

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальный эпоксидный олигомер — диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭДФП) и промышленные образцы эпоксидизированных олигомеров марок ЭД-24, ЭД-16 и ЭД-8. Для подтверждения структуры и идентификации ДГЭДФП были сняты ЯМР Фурье-спектры ядер ^{13}C , полученные на приборе WH-90 на частоте 22,6 МГц в условиях гетероядерного давления спин-спинового взаимодействия $\{^{13}\text{C}—^{1}\text{H}\}$. При 363 и 293 К они практически совпадают со спектрами ДГЭДФП, полученными в работе [8], в растворе ацетона и в аморфном (при 230 К) состояниях соответственно. Результаты хроматографического анализа олигомеров



и их M_n приведены в таблице. Там же указаны рассчитанные значения доли протонов соответствующих фракций.

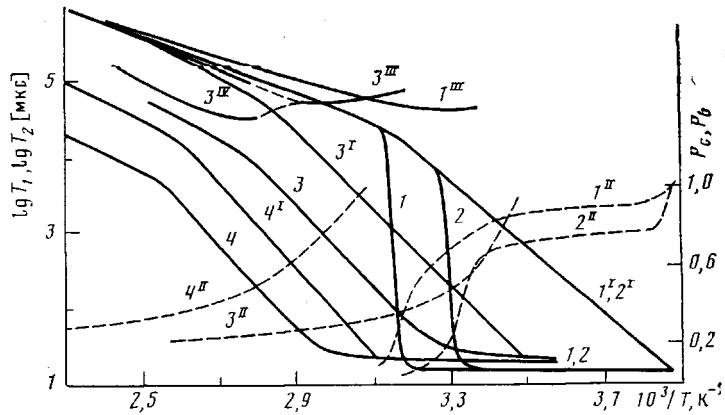


Рис. 1. Температурные зависимости времени поперечной релаксации T_{2c} (1, 2), T_{2b} (3, 4) и T_{2a} (1^{III} – 4^I), продольной релаксации T_1 (1^{III} , 3^{III} , 3^{IV}), долей протонов P_c (1^{II} , 2^{II}) и P_b (3^{II} , 4^{II}) для систем ДГЭДФП (1– 1^{III}), ЭД-24 (2– 2^{II}), ЭД-16 (3– 3^{IV}), ЭД-8 (4– 4^I)

На рис. 1 показаны основные экспериментальные данные. Для всех исследованных олигомеров при определенных условиях вид КЗПН таков, что может быть представлен в виде суммы двух компонент. Олигомеры ДГЭДФП и ЭД-24 характеризуются двухкомпонентным спадом только в области низких температур: от температуры «ядерного» стеклования, $T_c \approx 258$ К, до температуры плавления, которая в случае ДГЭДФП равна 315 К, что согласуется с данными работы [8], а в случае ЭД-24 – около 303 К. Медленно спадающая компонента с временем релаксации T_{2a} соответствует лоренцевой форме, а быстро спадающая (T_{2b}) – гауссовой форме линии ЯМР-поглощения. Значение T_{2c} оценивали по убыли намагниченности в e раз. Быстро спадающая компонента исчезает в узком температурном интервале вблизи температуры плавления (рис. 1, кривые 1, 2). Не наблюдается она и в быстrozамороженной (переохлажденной) жидкости. Эти факты дают основание считать, что кинетическая неоднородность в ДГЭДФП и ЭД-24 обусловлена фазовым разделением этих систем. В отсутствие кристаллической фазы указанные системы характеризуются только одним временем поперечной релаксации. Хотя выше 333 К форма КЗПН снова становится неэкспоненциальной, однако отклонение от экспоненциальной зависимости незначительно и связано, по-видимому, со спецификой релаксации одного и того же ансамбля протонов.

Для олигомеров ЭД-16 и ЭД-8 форма КЗПН во всей области температур оказывается неэкспоненциальной и удовлетворительно описывается суперпозицией двух компонент с временами поперечной релаксации T_{2a} и T_{2b} (рис. 1, кривые 3, 3^I , 4, 4^I). Поскольку при температурах, лежащих выше той, при которой время продольной релаксации T_1 минимально, эта неэкспоненциальность коррелирует (рис. 1, кривые 3, 3^{IV} , 3^I , 3^{III}) с дан-

Фракционный состав исследованных олигомеров

Олигомер	\bar{M}_n	Содержание фракций с n							
		0	1	2	2–3	4	4–6	7–10	11
ДГЭДФП	340	100 1	1<	–	–	–	–	–	–
ЭД-24		91,4	7,6	–	–	–	–	–	–
ЭД-16	472	49,2 0,56	30,0 0,27	–	17,9 0,14	2,9 0,02	–	–	–
ЭД-8	877	15,1 0,21	16,0 0,18	–	29,5 0,28	–	19,2 0,17	13,8 0,11	6,4 0,05

Примечание. В числителе — вес.%, в знаменателе — доля протонов молекул с различной степенью олигомеризации n .

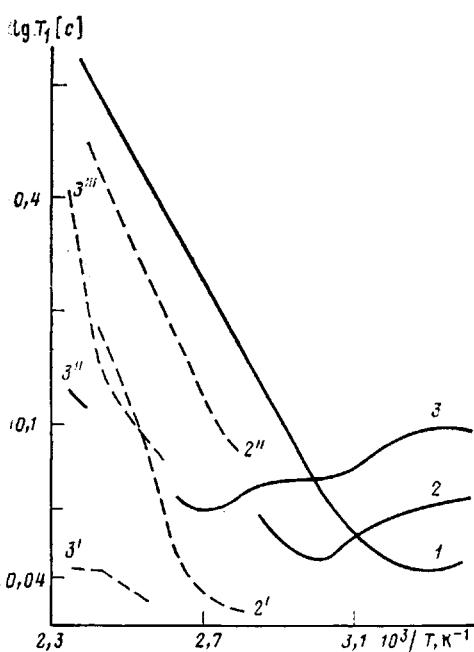


Рис. 2

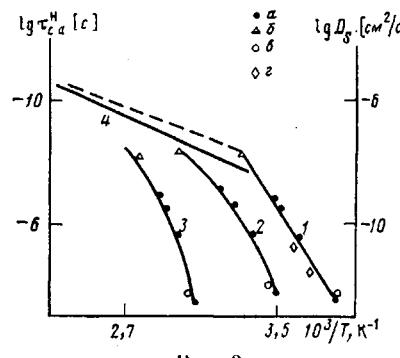


Рис. 3

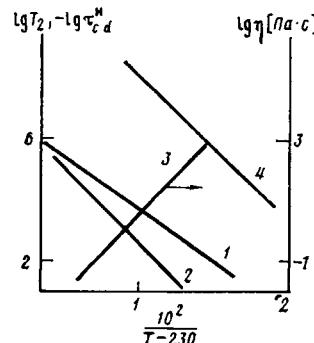


Рис. 4

Рис. 2. Температурные зависимости времен продольной релаксации T_1 для ДГЭДФП (1), ЭД-16 (2-2''), ЭД-8 (3-3'')

Рис. 3. Температурные зависимости времен корреляции, дипольной релаксации $\tau_{c,d}^H$ (1-3) и коэффициента самодиффузии D_s (4) для ДГЭДФП (1, 4), ЭД-16 (2) и ЭД-8 (3) по результатам измерений дипольных потерь (a), T_1 (б), T_2 (в) и $T_{1,p}$ [8] (з)

Рис. 4. Зависимости T_{2a} (1), T_{2b} (2), вязкости η (3) и $\tau_{c,d}^H$ (4) для системы ЭД-16 в координатах уравнения (1)

ными по T_1 (для ДГЭДФП и ЭД-24 характерно только одно значение T_1 (кривая 1''), разделение КЗПН на две компоненты оправдано и свидетельствует о наличии кинетически неэквивалентных ансамблей протонов.

Доли более подвижных в ЭД-16 и ЭД-8 ансамблей протонов P_a (рис. 1, кривые 3'' и 4'') в области T_c^a оказываются сравнимыми с той величиной, которую вносят молекулы с наименьшей степенью олигомеризации (таблица). С повышением температуры величина P_a растет, достигая при 423 К значения 0,8 для ЭД-16 и 0,7 для ЭД-8.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать следующий вывод о природе кинетической неоднородности в олигомерных системах. Когда система склонна к кристаллизации, кинетически неоднородные ансамбли протонов относятся к различным фазам системы. Исчезновение кристаллической фазы приводит (рис. 1, кривые 1, 2) к исчезновению и того ансамбля протонов, который характеризуется коротким временем релаксации. Вблизи температуры плавления, где можно ожидать существования большого числа ассоциатов, все протоны системы кинетически однородны. Это обстоятельство дает основание считать, что причиной появления кинетической неоднородности в системах ЭД-16 и ЭД-8, а также ЭД-20 [1] является не высокая степень ассоциированности молекул, как это было предположено в работе [1], а молекулярная неоднородность олигомерных систем. Молекулы разной ММ характеризуются различными коэффициентами диффузии, а следовательно, и разными временами магнитной релаксации. Более высокое значение протонной населенности P_b менее подвижной фазы в случае олигомера ЭД-8 по сравнению с ЭД-16 при всех температурах, в том числе и при 423 К, связано как раз с тем, что ЭД-8

содержит более высокомолекулярные компоненты (таблица). При высоких температурах T_{2a} олигомера ЭД-16 и T_2 олигомеров ЭД-24 и ДГЭДФП близки; это, по-видимому, обусловлено тем, что во всех указанных системах ансамбль протонов подвижной фазы относится к молекулам ДГЭДФП.

Температурная зависимость времени продольной релаксации T_1 (рис. 2) также свидетельствует о том, что ответственным за кинетическую неоднородность является молекулярная неоднородность олигомерных систем. Наблюдаемый на кривых минимум связан с вращательной диффузией молекул, причем с увеличением ММ положение минимума (как и T_c^a) сдвигается в область высоких температур, что вполне естественно. Искажение низкотемпературной ветви для систем ЭД-16 (кривая 2) и ЭД-8 (кривая 3) указывает на то, что, как замечено в работе [9], основной релаксационный процесс сопровождается еще одним. Используя вращающуюся систему координат, авторы работы [9] разделили эти два процесса, и для смесевых продуктов наблюдали два минимума T_{10} . Однако для ДГЭДФП даже с использованием данной методики наблюдать два минимума не удалось. Таким образом, существование двух минимумов скорее следует связывать с существованием ММР, чем с какими-либо иными факторами.

В пользу этого мнения свидетельствует корреляция между значениями долей протонов, релаксирующих с разными временами T_1 , и долями протонов разных олигомерных фракций (таблица). Так, в ЭД-16 при 413 К доля подвижных протонов $P_a \sim 0,52$, что сравнимо с долей $(P)_{n=0} = 0,56$. При 423 К в ЭД-8 выделены (рис. 2, кривые 3^I, 3^{II}, 3^{III}) три ансамбля протонов с долями $P_a \sim 0,14$; $P_b \sim 0,66$ и $P_c \sim 0,20$. Это сопоставимо с величинами $P_{n=0} = 0,21$; $P_{n=1-6} = 0,63$ и $P_{n=7-11} = 0,16$.

Характер температурной зависимости T_2 также не дает оснований считать, что какую-либо существенную роль могут играть ассоциаты молекул системы.

Действительно, для всех систем характерным является отклонение вида температурной зависимости T_2 от закона Аррениуса: с повышением температуры эффективная энергия активации падает. Если бы образование или распад ассоциатов, сопровождающих изменение температуры, имело бы значение, эффективная энергия активации с температурой должна была бы расти.

Вместе с тем наблюдаемый ход температурной зависимости T_2 качественно совпадает с характером поведения времен корреляции, диэлектрической релаксации и коэффициента самодиффузии молекулы ДГЭДФП (рис. 3). Это указывает, что и причина данного явления должна быть одной. Такой причиной может быть изменение свободного объема системы с температурой. Обычно свидетельством существенного влияния свободного объема на релаксационные параметры является спрямление температурной зависимости в координатах уравнения Фогеля – Фалчера – Таммана, а именно

$$\ln \tau = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

На рис. 4 представлены зависимости T_2 , времен диэлектрической релаксации, корреляции $\tau_{c,d}^a$ и вязкости смолы ЭД-16 (по данным работы [6]) в координатах уравнения (1). Как видно, хорошее спрямление наблюдается для всех случаев, причем $T_0 = 230$ К. Аналогичные результаты получаются и в случае систем ДГЭДФП и ЭД-8, для которых T_0 равно соответственно 175 и 250 К. Таким образом, причиной падения эффективной энергии активации в олигомерных системах с повышением температуры следует считать увеличение в них доли свободного объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопьев В. Н., Чистяков В. А., Фаррахов А. Г., Хозин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 714.
2. Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.

3. Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н., Ефремова А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
4. Hahn H. Y. // Phys. Rev. 1950. V. 80. № 4. P. 580.
5. Carr H. Y., Purcell E. M. // Phys. Rev. 1954. V. 94. № 3. P. 630.
6. Пактер М. К., Парамонов Ю. М., Яровая Е. П., Бермас Т. Б., Шологон И. М., Зайцев Ю. С. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 34.
7. Maklakov A. I., Sevryugin B. A., Skirda B. D., Fatkullin N. F. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
8. Garroway A. N., Ritchey W. M., Moniz W. B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1051.
9. Larsen D. W., Strange I. H. // J. Polymer Sci. Polymer. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 65.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
19.V.1986

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Отделение Института химической
физики АН СССР

KINETIC HETEROGENEITY OF EPOXIDE OLIGOMERS

Lantsov V. M., Pakter M. K., Irzhak V. I., Abdurakhmanova L. A.,
Abramova Ye. I., Zakirov I. N., Vasil'ev G. I.,
Paramonov Yu. N., Zaitsev Yu. S.

Summary

Relaxational properties of epoxide oligomers have been studied by impulse NMR method. Kinetic heterogeneity is shown to be related either with phase separation or with existence of the wide fractions composition of an oligomer system. The comparison of the impulse NMR data with results of viscometry and dielectrical methods permits to conclude the main contribution of the free volume of a system into the character of temperature dependences of relaxational parameters.