

УДК 541.64:539.199:543.422.23

**ВЛИЯНИЕ ОКТАДЕЦИЛАМИНА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ
ПОДВИЖНОСТЬ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА**

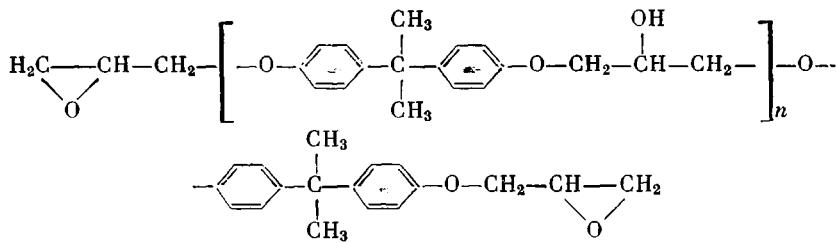
Чуваев В. Ф., Бараш А. Б., Киселев М. Р., Непомнящая Л. А.

Методом ПМР в широком температурном интервале изучено влияние октадециламина на молекулярную подвижность в эпоксидной смоле. Показано, что аминные группы октадециламина связываются с молекулами эпоксидной смолы водородными связями. Наличие модификатора в олигомере приводит к повышению температуры его перехода из стеклообразного в вязкотекучее состояние, но понижает температуру стеклования отверженной смолы.

Свойства сетчатых полимеров, в частности полимеров на основе ненасыщенных полиэфиров, заметно меняются при введении ПАВ в полиэфирную смолу. ПАВ оказывают влияние на температуру стеклования спиртового полимера, на его теплофизические и релаксационные характеристики. В работе [1] было показано, что при введении октадециламина (ОДА) в полиэфирную смолу происходит взаимодействие полярных групп смолы с группами $\text{NH}_2 - \text{ODA}$ за счет образования водородных связей, что приводит к определенному упорядочиванию структуры олигомера. Блокирование части активных групп олигомера не может не сказатьсь на молекулярной подвижности исходной и отверженной смолы. Один из способов изучения молекулярного движения полимерных систем — метод ЯМР [2].

В настоящей работе ЯМР на протонах использован для выяснения особенностей взаимодействия ОДА с эпоксидной смолой и влияния его на молекулярную подвижность в олигомере и отверженной смоле.

Исследовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 общей формулы



Содержание эпоксидных групп 17,8%, гидроксильных 2,17%, $n=0,1$, $M=500$. ОДА ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{NH}_2$, т. пл. 369 К) (5, 10, 15 вес.%) вводили в нагретую до 393 К смолу. Смолу отверждали полизтиленполиамином в стехиометрическом соотношении 10 : 1 при 423 К в течение 5 ч. Далее в тексте смола ЭД-20 обозначается ЭД, а смола, модифицированная ОДА соответственно количеству введенного ОДА, — ЭД-М5, ЭД-М10, ЭД-М15.

Спектры ПМР записывали на спектрометре широких линий «Varian WL-112», рабочая частота 30 МГц, и на спектрометре высокого разрешения «Tesla BS-467», рабочая частота 60 МГц в диапазоне температур 80—423 К. Хим. сдвиги в спектрах ПМР высокого разрешения измеряли относительно сигнала тетраметилсилана в шкале δ (м. д.). Вторые моменты ΔH^2 (T^2) спектров низкого разрешения и величины энергии активации E_a , характеризующей молекулярный процесс в области перехода, фиксируемого по зависимости $\Delta H^2 = f(T)$, рассчитывали обычными методами [2—4]. Температура стеклования T_c получалась из графиков (рис. 1) методом линейной экстраполяции [5], а также методом ДСК на приборе ДСН-2М при скорости нагревания 16 град·мин⁻¹ в среде Не.

На рис. 1 представлена температурная зависимость второго момента спектров ПМР неотверженных ЭД и ЭД-М15. При 93 К спектр ПМР чистой ЭД и смолы с добавками ОДА представляет собой симметричную

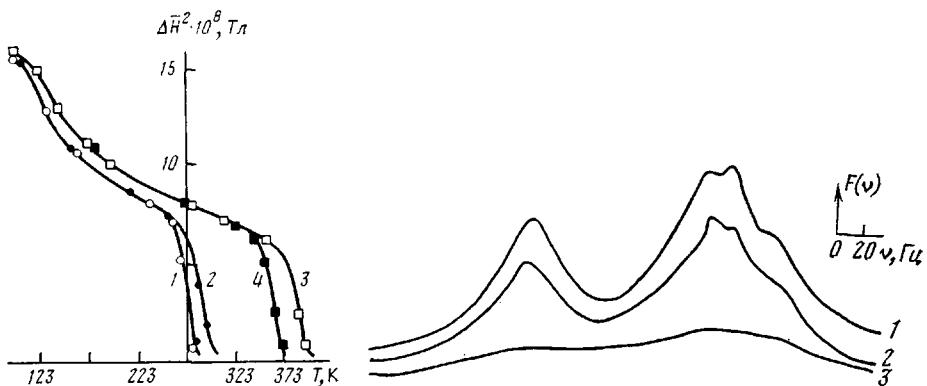


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость от температуры вторых моментов спектров ПМР неотверженных ЭД-20 (1) и ЭД-М15 (2) и отверженных систем ЭД-20 (3) и ЭД-М15 (4)

Рис. 2. Спектры ПМР высокого разрешения неотверженных систем ЭД-20 (1), ЭД-М5 (2) и ЭД-М15 (3)

бесструктурную линию с шириной $\delta H = 8 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ Тл и $\Delta \bar{H}^2 = (16 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ Тл². Такие же параметры спектров ПМР неотверженной эпоксидной смолы с $n=2$ и $M=975$ приведены в работе [3]. Модельные расчеты второго момента жесткой решетки эпоксидного полимера дают значение $\Delta \bar{H}^2 \sim 16 \cdot 10^{-8}$ Тл², которое мало зависит от n и степени сшивания [4]. Исследованная нами смола в этом отношении не отличается от уже известных систем с $n=0-16$ [3, 4]. При повышении температуры спектры ПМР сужаются, и на графиках рис. 1 фиксируются два перехода в величине $\Delta \bar{H}^2$ для неотверженной и отверженной смол. Низкотемпературный переход, уменьшающий $\Delta \bar{H}^2$ на $(6-9) \cdot 10^{-8}$ Тл², объясняется появлением вращения метильных групп относительно осей третьего порядка. Энергия активации этого перехода $E_a \approx 7,5$ кДж/моль удовлетворительно совпадает с величинами, известными для вращения СН₃-групп в эпоксидных смолах [3, 4]. При температурах выше 253 К линии ПМР чистой и модифицированной неотверженной ЭД быстро сужаются, но переходы для ЭД и ЭД-15М реализуются в разных температурных интервалах (рис. 1). Отметим, что $\Delta \bar{H}^2$ спектров ПМР образцов ЭД-5М и ЭД-10М укладываются в промежутке между кривыми 1 и 2 на рис. 1. Поскольку температурный сдвиг этих кривых не превышает 20°, соответствующие значения на рис. 1 и в таблице не приводятся.

Высокотемпературный спад второго момента обусловлен нарастающей вращательной подвижностью всех фрагментов молекулы смолы, переходящей к изотропному вращению и диффузии. В этой области температур смола переходит из стеклообразного в вязкотекучее состояние. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 1 и температур стеклования (таблица) показывает, что добавка ОДА в количестве 15 вес. % к ЭД повышает T_c на 15°. Интен-

Некоторые характеристики молекулярной подвижности эпоксидной смолы

Эпоксидная смола	T_c , К		Энергия активации молекулярной подвижности, кДж/моль	
	по данным ПМР	по данным ДСК	низкотемпературный переход	высокотемпературный переход
Неотверженная смола				
ЭД-20	258	253	7,5	147
ЭД-20+ОДА (15 вес. %)	268	259	7,5	63
Отверженная смола				
ЭД-20	388	373	6,3	159
ЭД-20+ОДА (15 вес. %)	348	353	6,3	75

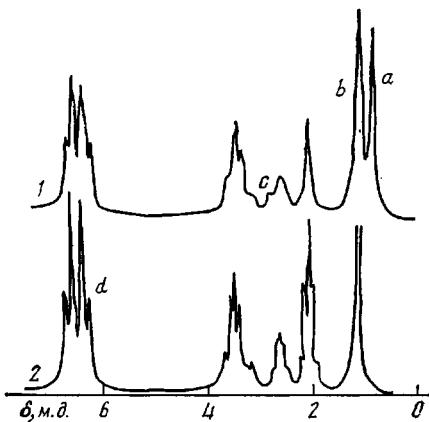


Рис. 3

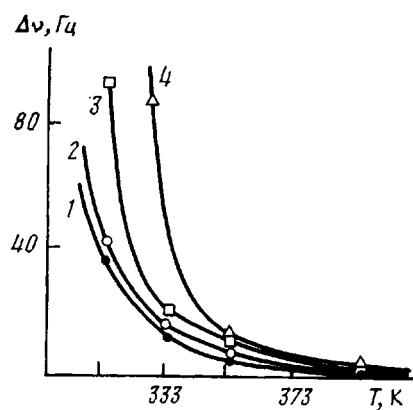


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ПМР высокого разрешения неотверженных ЭД-20 (1) и ЭД-М15 (2). Протоны CH_2 (a), CH_3 (b), NH_2 (c), бензольного кольца (d)

Рис. 4. Зависимость от температуры ширины линии протонов метильных групп неотверженных систем ЭД-20 (1), ЭД-М5 (2), ЭД-М10 (3) и ЭД-М15 (4) в спектрах ПМР высокого разрешения. $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ измерена на половине высоты соответствующей линии

сивность молекулярного движения в области стеклования неотверженной смолы нарастает так быстро, что уже при комнатной температуре в спектре ПМР высокого разрешения ЭД появляется тонкая структура (рис. 2). Спектры ЯМР высокого разрешения обычно наблюдаются благодаря полному усреднению прямых внутри- и межмолекулярных дипольных взаимодействий через механизм изотропного вращательного и диффузионного движения молекул [2, 6].

В работе [3] отмечается, что $\Delta\bar{H}^2$ резко уменьшается в области температур стеклования ($T_c=308$ К) неотверженной эпоксидной смолы ($n=2$, $M=975$) вследствие изотропного вращения олигомерных молекул ($E_a=-147$ кДж/моль). Согласно нашим данным, молекулярная подвижность ЭД не ограничивается этим видом движения. При комнатной температуре и выше она все в большей мере приобретает трансляционный характер. Следствием является тонкая структура линий ПМР (рис. 2.). При температурах выше 343 К в спектрах чистой неотверженной ЭД хорошо разрешаются линии от всех индивидуальных углеводородных групп, составляющих молекулу смолы (рис. 3). Отнесение мультиплетов ПМР высокого разрешения эпоксидной смолы имеется в справочном руководстве [7]. В наиболее слабом поле находится мультиплет от протонов фенильного кольца, а в наиболее сильном поле — синглет метильных групп. Между ними располагаются три мультиплета протонов концевых оксирановых группировок и метиленовых фрагментов $-\text{CH}_2-\text{O}-$. В спектрах образцов ЭД с ОДА появляется синглетная линия метиленовых протонов ОДА. Сопоставление спектров чистой и модифицированной ЭД в области температур выше 373 К показывает, что добавка ОДА влияет только на степень разрешения мультиплетов ЭД. Количество и положение отдельных компонентов в спектрах не меняется, т. е. какого-либо химического взаимодействия ЭД с ОДА не происходит.

Степень разрешения фенильного мультиплета или ширину линии протонов метильных групп ЭД удобно использовать в целях характеристики общей молекулярной подвижности олигомера. Следует отметить, что ширина линии групп CH_2 ОДА и CH_3 ЭД (рис. 3) практически одинакова и симметрично меняется с температурой. Очевидно, молекулы ОДА гомогенно распределены в ЭД и их общая подвижность не отличается от подвижности олигомерных молекул. С другой стороны, добавление ОДА к смоле затормаживает вращательную и трансляционную подвижность олигомерных молекул, увеличивая тем самым микровязкость при данной температуре.

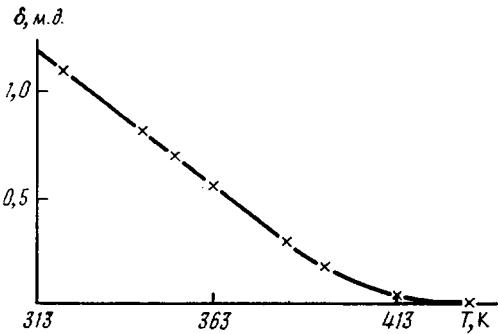


Рис. 5. Зависимость от температуры хим. сдвига линии NH_2 -групп ОДА в спектрах ПМР высокого разрешения неотверженной системы ЭД-М15. Хим. сдвиг направлен в слабое поле по отношению к положению соответствующей линии в расплаве ОДА.

Из рис. 2 можно видеть, что с увеличением концентрации ОДА в ЭД уширение спектров ПМР растет, а интенсивность линии падает. Особенно показательна в этом отношении зависимость от температуры ширины линии групп CH_3 ЭД (рис. 4). При фиксированной температуре ширина метильного синглета быстро увеличивается с концентрацией ОДА, растворенного в ЭД. Наиболее сильно сказывается влияние ОДА при температурах, близких к области стеклования, что отражает характер взаимодействия активных групп ОДА и ЭД.

В спектре ПМР высокого разрешения расплава ОДА (383–393 К) наблюдается интенсивная линия протонов метиленовых групп ($\delta=0,8$ м. д.) и гораздо более слабая, но отчетливо регистрируемая линия группы NH_2 ($\delta=2,13$ м. д.). Если метиленовый синглет ОДА не меняет своего положения при растворении последнего в ЭД, то линия группы NH_2 ведет себя иначе. Сравнение спектров ПМР ЭД-М15 и расплава ОДА показывает, что хим. сдвиг на линии группы NH_2 в системе ЭД-М15 меняется с температурой (рис. 3, 5). При 433 К ее положение совпадает с положением в спектре ОДА. Понижение температуры до 333–353 К смещает линию амина в слабое поле на ~ 60 Гц (1 м. д.)

Известно, что первичные амины обладают заметно выраженной основностью и способны присоединять протон по свободной паре электронов атома азота. В результате образуется водородная связь $\text{R}-\text{NH}_2 \dots \text{H}-\text{O}$ либо протонированная группа $\text{R}-\text{NH}_3^+$. Смещение линии ПМР NH_2 в слабое поле и зависимость соответствующего хим. сдвига от температуры — прямое свидетельство образования Н-связей между группами NH_2 ОДА и подходящими донорами протона, — по-видимому, ОН-группами ЭД.

Величина хим. сдвига линий ПМР аминов в результате образования Н-связей находится в интервале 1–1,2 м. д. [6]. Например, переход аммиака из жидкого состояния в газообразное сдвигает линию ПМР на 1,05 м. д. в сильное поле [6]. Более основный триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ при образовании Н-связи меняет положение линий ПМР на 1,2 м. д. [6]. Полученное нами значение хим. сдвига для состояния ЭД-М15 с полностью реализованными Н-связями $\text{R}-\text{NH}_2$ (ОДА)… $\text{H}-\text{O}-\text{R}'$ (ЭД) вполне укладывается в интервал, характерный для простых аминов.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что при температурах ниже 313 К все молекулы ОДА в ЭД связаны Н-связями; выше 413 К образования Н-связей не происходит. В промежуточной области температур существует подвижное равновесие $\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HO}(\text{ЭД}) \rightleftharpoons \text{R}-\text{NH}_2 \dots \text{H}-\text{O}(\text{ЭД})$. Скорость обмена протонов между двумя положениями ионов можно оценить по условию быстрого обмена в спектрах ЯМР [6]: $\tau \leq \sqrt{2}/2\Delta\nu \approx 3 \cdot 10^{-3}$ с, где $\Delta\nu = 72$ Гц — частотный интервал между положениями линий $-\text{NH}_2$ ОДА в полностью ассоциированном и неассоциированном состояниях.

Рассмотрим далее влияние ОДА на температуру стеклования и соответствующий переход отверженной ЭД (рис. 1, 3 и 4.) Значения ΔH^\ddagger спек-

тров ПМР чистой и модифицированной отверженной ЭД укладываются на один график вплоть до 343 К. Характер зависимости $\Delta H^2 = f(T)$ до этой температуры определяется, как и для олигомерной системы, вращением метильных групп и постепенно нарастающей колебательной и вращательной подвижностью. В области стеклования ход этой зависимости для чистой и модифицированной ЭД различен. Существенно, что если ОДА повышает температуру стеклования олигомерной системы, то в отверженной смоле действие его противоположно (рис. 1, 3, 4, таблица). Данные ДСК (таблица) также дают пониженное значение T_g в отверженной смоле с добавками ОДА.

Можно предположить, что, увеличивая микровязкость олигомера и взаимодействуя с полярными группами ЭД, ОДА понижает степень спивания полимера либо увеличивает его свободный объем при отверждении. В результате сегментальная вращательная подвижность, ответственная за переход в высокоэластическое состояние, реализуется при более низкой температуре.

Отметим также разницу энергий активации переходов из стеклообразного состояния ЭД и ЭД-М15 (таблица). Величина $E_a \approx 159$ кДж/моль вполне приемлема для неотверженной и отверженной ЭД. Близкие значения (117–147 кДж/моль) получены в работах [3, 4]. Уменьшение этого кинетического параметра для переходов в системе ЭД-М15 (неотверженной и отверженной), по-видимому, обусловлено изменением распределения частот корреляции молекулярных движений при растворении в олигомере относительно низкомолекулярного алифатического амина. Такая же тенденция, хотя и выраженная в меньшей степени, наблюдается при наполнении смолы силикагелем (16 вес.%) [3]. Взаимодействие полярных групп эпоксидной смолы с поверхностью частиц силикагеля оказывается менее эффективным, чем молекулярные контакты ЭД – ОДА в гомогенном растворе.

Таким образом, сравнительное изучение методом ПМР чистой и модифицированной смолы позволило установить, что модификатор растворяется в олигомере, не вступая с ним в химическое взаимодействие. Аминные группы ОДА связываются с ЭД достаточно прочными Н-связями, количество которых зависит от температуры. Данные ПМР и ДСК показывают, что растворение ОДА в эпоксидном олигомере повышает температуру перехода его из стеклообразного в вязкотекущее состояние, но понижает температуру стеклования отверженной смолы.

ЛИТЕРАТУРА

- Сухарева Л. А., Крылова Л. И., Киселев М. Р., Зубов П. И. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 268.
- Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966.
- Clark-Monks C., Ellis B. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 12. P. 2203.
- Banks L., Ellis B. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 6. P. 1055.
- Маклаков А. И., Пименов Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 25. № 1. С. 107.
- Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., 1962.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. С. 9.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
24.IX.1985

INFLUENCE OF OCTADECYLAMINE ON MOLECULAR MOBILITY IN THE EPOXIDE RESIN. PROTON MAGNETIC RESONANCE STUDY

Chuvaev V. F., Barash A. B., Kiselev M. R., Nepomnyashchaya L. A.

Summary

The influence of octadecylamine on molecular mobility in the epoxide resin has been studied by PMR method in the wide temperature range. Amine groups of octadecylamine are shown to be bound with epoxide resin molecules via hydrogen bonds. Addition of the modifier to the epoxide oligomer results in enhancing of temperature of its transition from glassy to flow state, but decreases T_g of the cured resin.