

УДК 541.64:539.2:543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
В ЭПОКСИДНО-АМИННЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ
ИМПУЛЬСНОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

Ланцов В. М., Строганов В. Ф., Абдрахманова Л. А.,
Михальчук В. М., Васильев Г. Н., Зайцев Ю. С.,
Сидоренко Е. В.

Методами ЯМР-поперечной релаксации, дифференциальной микрокалориметрии, ИК-спектроскопии изучен процесс структурообразования полимера на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана и 1,3-бис-(аминометил)адамантана. В нативных образцах обнаружен ансамбль медленно релаксирующих протонов с температурой стеклования, на 20 К превышающей T_c предельно отверженного полимера. Температура размораживания подвижности структурных элементов нативных и доотверженных образцов полимера уменьшается при повышении температуры изотермического отверждения.

Известно [1, 2], что при проведении процесса отверждения эпоксидно-аминных систем ниже температуры стеклования предельно отверженного полимера $T_{c\infty}$ реакция прекращается при данной температуре отверждения и возобновляется при повышении температуры. Торможение процесса отверждения связано с диффузионными затруднениями, возникающими в стеклообразной матрице [1–4], поэтому исключительно большое значение для понимания особенностей полифункционального полиприсоединения имеют сведения о релаксационных процессах в отверждающейся системе [1].

В данной работе рассмотрено структурообразование в системе диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭДФП) – 1,3-бис-(аминометил) адамантан (ДАМАД). Изучение релаксационных свойств продуктов реакции проводили методом импульсной ЯМР-спектроскопии, который является чувствительным к структурно-кинетической неоднородности на топологическом уровне [5–7].

Исследование релаксационных свойств проводили на когерентном ЯМР-релаксометре для протонов на частоте 17 МГц. Кривые затухания поперечной намагниченности регистрировали методом Карра – Парселла – Мейбума – Джилла или по спаду свободной индукции. Измерения проводили в изотермических условиях при 296, 303, 313, 333±2 К и при ступенчатом подъеме температуры в интервале 296–493 К с временем изотермической выдержки на каждой ступени 15 мин. Перед определением температурной зависимости времен поперечной релаксации образцы полимеров, отверженные в изотермических условиях, подвергались дополнительной термообработке при 353 К в течение 1 ч. Степень конверсии функциональных групп определяли методом ИК-спектроскопии [8].

Микрокалориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М при скоростях нагревания 0,066 и 0,26 град/с. Обработку результатов микрокалориметрических измерений проводили по методике работы [4]. Коэффициенты самодиффузии D , ДГЭДФП измеряли методом импульсного градиента магнитного поля на лабораторном спектрометре, описанном в работе [9].

При выполнении исследований использовали материалы со следующими характеристиками ДГЭДФП: т. пл. 42°; $M=340,42$; эпоксидное число 25,26. Бутилглицидиловый эфир (БГЭ): $M=130,2$; эпоксидное число 26,0; динамическая вязкость 0,0015 Па·с. ДАМАД: $M=194,34$; т. кип. 118–120/2 мм; плотность 1,0215 г/см³.

Изотермическое концентрационное стеклование. По данным ЯМР-спектроскопии установлено, что для изучаемой системы уже через 15 мин изотермического отверждения кривые затухания поперечной намагниченности имеют неэкспоненциальный характер. При анализе форм этих кри-

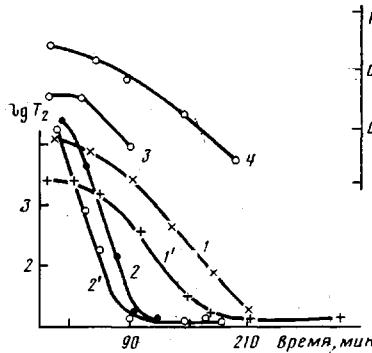


Рис. 1

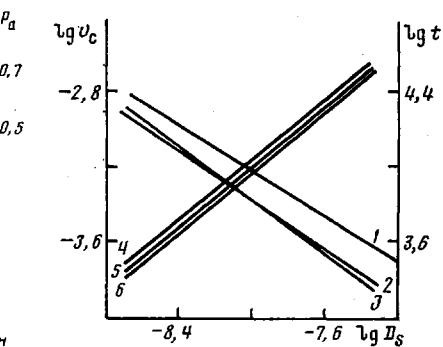


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические зависимости времен поперечной релаксации T_{2a} (1, 2), T_{26} (1', 2') и населения ансамбля подвижных протонов P_a (3, 4) при 303 (1, 1', 4) и 313 K (2, 2', 3)

Рис. 2. Зависимости времени изотермического стеклования t' (1-3) и скорости структурообразования v_c (4-6) от коэффициента самодиффузии $D_{ГЭДФП}$ в системе без разбавителя (2, 5) и при содержании ФГЭ 10 (3, 4) или 20 вес. % (1, 6)

вых, регистрируемых в ходе кинетических и температурных измерений, исходили из того, что их неэкспоненциальность в случае развитого движения обусловлена спецификой формирующейся топологической структуры. Это мнение основывается на результатах изучения релаксационных свойств эпоксидных композиций с регулируемым содержанием концов цепи и узлов различной связности (функциональности) [10, 11]. Между концентрацией узлов пониженной функциональности, числом концов цепи и экспериментально определенными значениями доли подвижных протонов P установлена корреляция, а в ряде случаев между выделенными ансамблями протонов, релаксирующими с различными временами T_2 , обнаружен обмен намагниченностью [10–12]. Эти данные подтверждают обоснованность разделения кривых затухания поперечной намагниченности на компоненты. Нами проведено такое разделение с определением соответствующих значений времен поперечной релаксации и доли протонов (населенности), распространяя выводы работ [10–12] на процесс формирования молекулярной сетки. Выделяемые компоненты соответствуют двум лоренцевым или лоренцевой и гауссовой формам линий ЯМР-поглощения.

В процессе изотермического отверждения времена поперечной релаксации T_{2a} и T_{26} (соответственно для более подвижного и менее подвижного ансамбля протонов) монотонно уменьшаются. Одновременно уменьшается населенность ансамбля подвижных протонов P_a (рис. 1). Такой характер кинетических зависимостей T_2 и P_a , очевидно, обусловлен увеличением концентрации узлов повышенной функциональности и увеличением вязкости системы вследствие образования линейных и разветвленных продуктов реакции [7]. Сопоставление полученных данных с результатами работ [10, 11] дает основание считать, что подвижный ансамбль протонов соответствует преимущественно структурным элементам нулевой функциональности. По мере увеличения времени изотермического отверждения t времена релаксации T_{2a} и T_{26} быстро снижаются до уровня 50–70 мкс, а затем медленно приближаются к значению, характерному для полимеров в стеклообразном состоянии.

Коэффициент линейной регрессии кинетической зависимости $\lg T_2$ можно рассматривать в качестве параметра, характеризующего скорость структурообразования v_c . Для оценки скорости структурообразования использованы также значения времени, при котором система переходит в стеклообразное состояние t' . Нетрудно убедиться (рис. 1), что значения v_c для кривых $\lg T_{2a}=f(t)$ и $\lg T_{26}=f(t)$ практически одинаковы. Симметричность изменения T_{2a} и T_{26} свидетельствует о статистическом распределении узлов различной связности, т. е. в системе не образуются микрогелевые час-

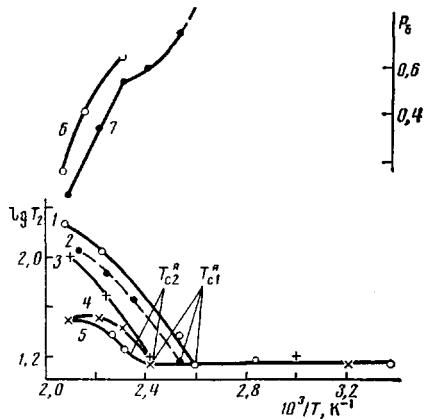


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости времен поперечной релаксации T_{2a} (1–3), T_{26} (4, 5) и населенности «жесткого» ансамбля протонов P_b (6, 7) для полимеров, отверженных при 296 (3, 5, 6) или 333 К (1, 2, 4, 7) и доотверженных при 353 (1, 3–7) или 473 К (2)

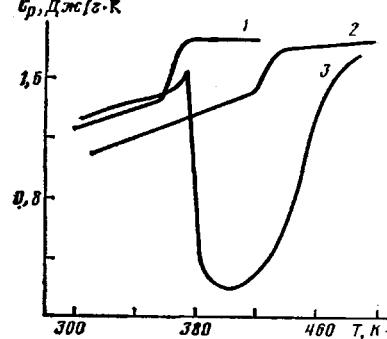


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости удельной теплоемкости полимеров, доотверженных при 353 (1, 3) и 473 К (2) без активного разбавителя (2, 3) и при содержании ФГЭ 20 вес.% (1)

тицы с предельной концентрацией сшивящих узлов. Отсутствие (на ранних стадиях реакции) неизменяющейся во времени короткой компоненты с временем T_2 , характерным для жесткой решетки, является отличительным признаком реакции полиприсоединения диэпоксида с первичными аминами в сравнении с реакциями полимеризации, например полимеризацией ОЭА [13].

Повышение температуры изотермического отверждения сопровождается увеличением скорости структурирования (увеличиваются значения v_c и уменьшается t'), причем скорость структурообразования тем больше, чем выше значения коэффициента самодиффузии молекул диэпоксида в начале реакции отверждения, и зависимость скорости структурирования от коэффициента самодиффузии спрямляется в двойных логарифмических координатах (рис. 2) с коэффициентом линейной корреляции 0,96–0,99. Полученные результаты свидетельствуют о том, что структурообразование в системе ДГЭДФП – ДАМАД протекает в диффузионно-контролируемом режиме, а торможение реакции обусловлено стеклованием системы (по данным ДСК, степень конверсии эпоксидных групп для образцов, отверженных при 296 ± 1 К, составляет 0,55–0,65).

Уменьшение времени T_2 до значений, характерных для жесткой решетки, не означает завершения процессов структурообразования, о чем свидетельствует высокое содержание эпоксидных групп, не вступивших в реакцию. По данным ИК-спектроскопии, для полимера, отверженного при 296 ± 1 К в течение 5–6 ч, степень конверсии эпоксидных групп составляет 0,55–0,66, первичные аминогруппы расходуются полностью, а образующиеся в результате реакции, вторичные аминогруппы практически не участвуют в реакции полиприсоединения. Следовательно, полученный полимер имеет низкую концентрацию сшивющих узлов и формируется в основном из линейных фрагментов, образующих узлы пониженной функциональности (очевидно бифункциональные), что и проявляется в сохранении высоких значений P_a при достижении стеклообразного состояния.

Релаксационные свойства нативных и доотверженных полимеров. Особенности структурообразования в частично отверженных образцах изучаемой системы прослежены при анализе температурной зависимости T_2 . Как видно из рис. 3, образцы полимеров, полученные при температурах 296 и 333 К, различаются по релаксационным свойствам и их термообработка при 353 К не устраниет этих различий. Так, «ядерная» темпе-

ратура стеклования T_c^* (начало роста T_2 [14]) понижается с увеличением температуры изотермического отверждения. Для полимера, полученного при 296 К, T_c^* достигает 413 К, т. е. почти на 40 К выше, чем для полимера, застеклованного при 333 К.

При $T > T_c^*$ во всех образцах, отверженных при 296 и 333 К, можно выделить две компоненты намагниченности и соответствующие значения T_{2a} и T_{2b} (рис. 3), свидетельствующие о неоднородности кинетических свойств структуры полимера. Короткая компонента (гауссовоподобная) с временем T_{2c} начинает увеличиваться при температурах на 20 К выше температуры размораживания движений подвижного ансамбля протонов. Температура размораживания движений «жесткого» ансамбля протонов T_{c2}^* также зависит от условий формирования полимеров, и для образцов, полученных при 296 К, она имеет максимальные значения (рис. 3), но для всех образцов с ростом температуры времени T_{2b} выходят на одинаковое предельное значение (плато). Плато на уровне 30 мкс, согласно модельным представлениям [6], свидетельствует о наличии существенной анизотропии сегментального движения, свойственной очень жесткой структуре.

Выше T_{c2}^* в ходе температурных исследований доля P_b малоподвижных протонов практически линейно убывает при сохранении различий в значениях T_{2a} и T_{2b} . При повторных температурных исследованиях короткая компонента T_{2b} не обнаруживается, а кривые T_{2a} смещаются в область более высоких температур (рис. 3). Исчезновение ансамбля «жестких» протонов связано с доотверждением полимера, которое (по данным ДСК) возобновляется при T_c^* и заканчивается только при температурах, близких к 473 К, т. е. по завершении наблюдаемого изменения доли P_b (рис. 4).

Различия релаксационных свойств полимеров (отличающихся термической предысторией) после прогревания образцов до 473–493 К, несколько уменьшаются, но полностью не устраняются. Ядерная температура стеклования (начало роста T_2) уменьшается по мере увеличения температуры изотермического отверждения, и значение ее максимально для полимеров, отверженных при 296 К.

Отмеченные выше особенности поведения ансамбля малоподвижных протонов свидетельствуют о неравновесности жестких структур, в которые они входят. В обзоре [2] отмечается, что в сетчатых полимерах в высокоэластичном состоянии могут существовать неравновесные элементы структуры с очень большим временем релаксации, которые фиксируются при переходе системы в стеклообразное состояние, в том числе и тогда, когда синтез протекает в условиях, способствующих стеклованию. Одной из причин зарождения жесткой неравновесной структуры в изучаемой системе может являться различие в реакционной способности первичных и образующихся в ходе реакции, вторичных аминогрупп. В условиях диффузионно-контролируемой реакции это может привести к формированию участков линейных цепей, способных к плотной упаковке с высокой температурой стеклования, свойственной полимерным цепям с полиэдранными фрагментами [15].

Ранее [16] была показана возможность существования в аморфных линейных полимерах упорядоченных областей (антикриSTALLических кластеров) и высказано предположение о том, что при образовании химических связей в таких упорядоченных областях, кластеры необратимо разрушаются, уменьшая тем самым межмолекулярные взаимодействия соседних цепей. Очевидно, этим и объясняется, наблюдаемое при доотверждении, уменьшение доли P_b и появление единственного значения T_2 , более высокого, чем T_{2b} . Возможность увеличения молекулярной подвижности, уменьшения межмолекулярного взаимодействия межузловых цепей и снижение температуры стеклования при увеличении концентрации узлов сетки была также показана на примере системы с переменным содержанием реакционноспособных групп [1].

Влияние активного разбавителя. Частичное замещение в изучаемой системе ДГЭДФП на моноглицидный эфир – фенилглицидный эфир (ФГЭ) не оказывает принципиального влияния на форму кривой затухания по-

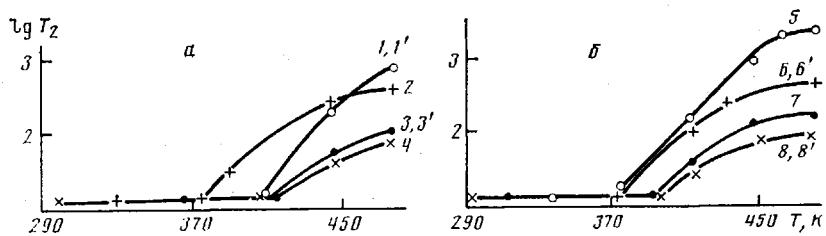


Рис. 5. Температурные зависимости времен поперечной релаксации T_{2a} ($1, 1', 2, 5, 6, 6'$) и T_{2b} ($3, 3', 4, 7, 8, 8'$) для полимеров, содержащих 10 (а) или 20 вес.% ФГЭ (б), отверженных при 296 ($1, 1', 3, 3', 6, 6', 8, 8'$) или 333 К ($2, 4, 5, 7$) и доотверженных при 353 (1–8) или 473 К ($1', 3', 6', 8'$)

перечной намагниченности в процессе отверждения, но время перехода системы в стеклообразное состояние возрастает (рис. 2). Следует отметить, что наиболее существенно изменяется индукционный период структурирования, а на стадии, соответствующей максимальной скорости структурирования v_c , введение активного разбавителя (10 и 20 вес.%) не оказывает влияния на нарастание динамической жесткости, и зависимость v_c от коэффициента самодиффузии ДГЭДФП совпадает с аналогичной зависимостью для немодифицированной системы (рис. 2).

Более существенное влияние оказывает введение ФГЭ на релаксационные свойства полимеров, отверженных в изотермических условиях при 296, 313, 333 и доотверженных при 353 К в течение 1 ч. Во всех образцах с ФГЭ в области сужения линий ЯМР-поглощения также обнаруживается неэкспоненциальность кривой затухания, характеризуемая двумя временами T_2 , но причина этого явления оказывается иной. Менее подвижный ансамбль протонов не исчезает с ростом температуры и двухкомпонентность спада намагниченности сохраняется при повторных температурных исследованиях. Время релаксации T_2 менее подвижного ансамбля протонов почти на порядок превышает T_2 протонов жесткой структуры для немодифицированной системы (рис. 5). Для образца полимера с содержанием ФГЭ 20%, полученного при 296 К, доля протонов P_a в области высоких температур близка к концентрационной доле протонов ФГЭ. Во всех остальных случаях она значительно выше расчетной и для образцов, отверженных при 313 и 333 К P_a достигает 0,5–0,6.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в подвижный ансамбль входят протоны концов цепи и фрагментов топологической структуры, которые связаны с узлами наименьшей функциональности. Малоподвижный ансамбль протонов соответствует структурным элементам полимера с максимальной функциональностью узловых элементов. Следовательно, кинетическая неоднородность полимера определяется дефектностью топологической структуры, которая зависит от числа концов цепи (радикалов ФГЭ). С позиций высказанных выше предположений, введение активного разбавителя должно препятствовать образованию плотноупакованных линейных цепей с полиздрановыми циклами, ответственных за малоподвижный ансамбль протонов. В этом случае процесс отверждения практически полностью завершается после термообработки при 353 К. С завершением процесса отверждения свидетельствует полное совпадение температурных зависимостей образцов, доотверженных при 353 и 473 К (рис. 5), а также отсутствие минимума на температурной зависимости удельной теплоемкости (рис. 4).

Следует также отметить, что введение в систему ФГЭ уменьшает влияние температуры изотермического отверждения на значения T_g . Для образцов, содержащих 10 вес. % ФГЭ и отверженных для 296 К, величина T_g еще остается несколько выше, чем для образцов, полученных при 313 и 333 К, но при 20 вес.% ФГЭ подобное различие уже не наблюдается (рис. 5).

Таким образом, при отверждении системы ДГЭДФП – ДАМАД в полимере формируются жесткие неравновесные структурные элементы, ха-

рактеризующиеся меньшей молекулярной подвижностью и большей температурой стеклования, чем предельно отверженный полимер. Структурообразование полимера завершается после разрушения «жестких» структур при температурах, значительно превышающих T_{∞} . Введение в систему активного разбавителя препятствует образованию жестких структурных элементов, и процесс отверждения проходит практически полностью при 383 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. (синтез, структура, свойства). М., 1979. С. 248.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
3. Gillham J. K. // Plasticon 81. Polymer Blends. IV Symp. L. 1981. Р. 10.8.
4. Sourour S., Kamal M. R. // Thermochim. Acta. 1976. V. 14. № 1/2. Р. 41.
5. Charlesby A. // Proc. V Symp. Radiat. Chem. Budapest. 1983 V. 2. Р. 843.
6. Готлиб Ю. Я., Лившиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
7. Larsen E. W., Strange J. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. Р. 449.
8. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 1. М., 1983. С. 384.
9. Скирда В. Д., Стежко А. Г., Азанчев Н. М., Пименов Г. Г., Маклаков А. Н. М., - Деп. в ВИНТИИ 3966-77 // библ. указат. «Деп. рукописи». 1978. № 5. с. 29.
10. Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н., Ефремова А. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
11. Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н., Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.
12. Lind A. C. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 2. Р. 241.
13. Ланцов В. М., Котова А. В., Абдрахманова Л. А., Кустовская Л. И., Задончев Б. Г., Ярошевский С. А., Дериновский В. С., Абрамова Е. И., Чалых А. Е., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1197.
14. Маклаков А. И., Пименов Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 107.
15. Королев Б. А., Хардин А. П., Радченко С. С., Новиков И. А., Орлинсон Б. С. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 8. С. 1632.
16. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 312.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19.IV.1986

IMPULSE NMR STUDY OF STRUCTURIZATION IN EPOXIDE-AMINE SYSTEMS

Lantsov V. M., Stroganov V. F., Abdrahmanova L. A.,
Mikhail'chuk V. M., Vasil'ev G. N., Zaitsev Yu. S.,
Sidorenko Ye. V.

Summary

Structurization of the polymer synthesized from diphenylol propane diglycidyl ether and 1,3-bis-(aminomethyl)adamantane has been studied by NMR cross-wise relaxation, differential microcalorimetry, IR-spectroscopy methods. In initial samples an ensemble of slowlyrelaxating protons having T_g being 20 K higher than T_g of maximally cured polymer is discovered. Defreezing temperature of mobility of structural elements of initial and post-cured samples is decreased with enhancing of isothermal hardening temperature.