

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ ФРАГМЕНТОВ СЕТКИ В ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

© 1994 г. А. Н. Рябых, В. А. Шевелев, Л. С. Семенова, Н. П. Котелянец

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.11.93 г.

Исследованы процессы диэлектрической и протонной магнитной релаксации в отверженных эпоксидных системах, модифицированных реакционноспособным циклическим олигомером метилфенилсиликсана. Рассмотрены молекулярные механизмы релаксационных процессов. Определены времена релаксации, значения энергии активации и ширина спектра времен корреляции для процессов сегментальной подвижности. Показана возможность обнаружения гетерогенности полимерной сетки и количественной оценки ее плотности по данным ПМР. Рассмотрены зависимости параметров релаксационных процессов от плотности сетки, содержания в композиции сшивывающего агента, модификатора и катализатора. Найдено, что кроме концентрации узлов сетки существенное влияние на сегментальную подвижность оказывают кинетическая гибкость цепей сетки и плотность упаковки их структурных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] мы исследовали связь ядерных магнитных релаксационных явлений с морфологией отверженных эпоксидных систем на основе ди-новой смолы ЭД-20, в состав которых в качестве модификаторов входили реакционноспособный циклический и химически инертный олигомеры метилфенилсиликсана.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей структуры полиэпоксидной сетки и подвижности ее фрагментов, изучению влияния на структуру и релаксационные свойства сетки циклического олигомера метилфенилсиликсана (МФСЦ) – химически активного кинетически гибкого модификатора, способного встраиваться в сетку.

Исследование локальной и крупномасштабной динамики в эпоксидных полимерах посвящен ряд работ [2 - 8]. В работах [6 - 8] сегментальную подвижность связывают с некоррелированным движением узлов сетки и примыкающих к ним фрагментов цепей. Однако ясно, что движение узла сетки (как точки ветвления) может происходить лишь в той мере, в какой оно вызвано конформационными перестройками цепей, исходящих из данного узла. Следовательно, это движение будет зависеть как от динамики примыкающих к узлу сегментов, так и от динамики сегментов, удаленных по цепи. Движение сегментов, примыкающих к узлам, в силу кинематической связи и большей локальной концентрации звеньев вблизи узлов [9], оказывается заторможенным. Для некоторых сетчатых полимерных систем удаётся экспериментально разделить релак-

сационные процессы, связанные с сегментами разного типа [10, 11].

В эпоксидных полимерах доля сегментов, примыкающих к узлам, велика. С учетом различия узлов по функциональности и наличия свободных концов цепей возможность разделения релаксационных процессов, связанных с сегментами разного типа, является проблематичной. Как правило, в полиеопоксидах удается наблюдать один релаксационный процесс сегментального типа с большей или меньшей шириной спектра времен релаксации (корреляции) и несколько локальных процессов, связанных с динамикой различных структурных фрагментов, в том числе полярных групп.

В данной работе использовали два динамических метода исследования – метод диэлектрических потерь и метод протонной магнитной релаксации, что позволило проследить как за особенностями структуры полиэпоксидной сетки, так и за локальной и сегментальной подвижностью в зависимости от состава систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы исследованных систем приведены в табл. 1 и 2. Отваждение композиций проводили додецинилянтарным ангидридом (ДЯА) в присутствии катализатора 2,4,6-триис-диметиламинометилфенола (ТАФ) путем ступенчатого повышения температуры до 200°C. Содержание отвердителя во всех системах было меньше стехиометрического.

Диэлектрические потери измеряли в интервале -180 ... +200°C в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при частотах 60 - 3 × 10⁵ Гц с помощью моста

Таблица 1. Энергия активации дипольно-сегментального процесса, температура стеклования и максимальная величина тангенса угла потерь при частоте 1 кГц композиций

Образец, №	Массовое соотношение ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ в композиции	E_a , кДж/моль	T_c , °C	$\operatorname{tg}\delta_{\max} \times 10^3$
1	100 : 67.2 : 1.1 : 0	306 ± 4	56	78.5
2	100 : 67.2 : 1.1 : 30.5	289	48	61
3	100 : 67.2 : 1.1 : 50.1	226	38	59
4	100 : 67.2 : 1.1 : 90.8	222	34	50
5	100 : 66.4 : 2.3 : 0	297	67	70
6	100 : 150.9 : 1.1 : 0	276	78	63

переменного тока TR-9701 (Венгрия), а также на частоте 10 Гц с помощью моста Шеринга (разработка ИВС РАН).

Времена протонной магнитной релаксации T_1 , $T_{1\rho}$ и T_2^e определяли в интервале температур 20 - 180°C с помощью импульсного релаксометра РРИ-1 при частоте протонного резонанса 16 МГц.

Релаксационные параметры $T_{1\rho}$ и T_2^e определяли соответственно по спаду в e раз сигнала намагниченности в направлении врачающегося поля H_1 ($H_1 = 21$ Гс) и по спаду в e раз сигнала свободной индукции (ССИ) после воздействия $\pi/2$ -импульса. Параметр T_1 находили с помощью двухимпульсной программы $\pi/2$, $\pi/2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в области низких температур для исходной смолы ЭД-20, отверженной при различном содержании отвердителя и катализатора, а также для систем, модифицированных МФСЦ, представлены на рис. 1. В исследованном температурном интервале для немодифицированной отверженной смолы наблюдают-

ся три области дипольно-групповых потерь с максимумами $\operatorname{tg}\delta$ при $-130 \dots -140$, $-70 \dots -80$ и в районе $-20 \dots -30$ °C. Третья область недостаточно разрешена вследствие наложения более интенсивного низкотемпературного пика потерь.

Анализ результатов, приведенных на рис. 1, позволяет получить информацию о молекулярных механизмах релаксации, о химических реакциях, протекающих в системе, и о плотности образующейся сетки. Так, увеличение содержания катализатора (табл. 1, образцы 1 и 5; рис. 1) ведет к снижению максимумов $\operatorname{tg}\delta$ для первых двух из перечисленных выше дипольно-групповых процессов и к сдвигу максимумов в сторону более высоких температур, т.е. к увеличению заторможенности движений соответствующих полярных групп. Последнее является следствием роста плотности сшивания.

Повышение количества отвердителя в системе также приводит к увеличению заторможенности дипольно-групповых процессов и подавлению пика потерь в районе $-130 \dots -140$ °C при одновременном росте максимума потерь вблизи $-20 \dots -30$ °C. Этот эффект позволяет связать область при $-130 \dots -140$ °C с остаточными эпоксидными группами, а область потерь в районе $-20 \dots -30$ °C отнести к сложноэфирным группам COO, возникающим при взаимодействии эпоксидных групп смолы и молекул ангидридного отвердителя.

Введение слабополярного МФСЦ вызывает общее снижение уровня дипольно-групповых потерь вследствие уменьшения концентрации полярных групп в единице объема. Одновременно с этим происходит сильное уменьшение потерь в области $-70 \dots -80$ °C, которую связывают с гидроксилсодержащими фрагментами полиэпоксида $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCOH}-\text{CH}_2-$ [2 - 4]. Последний эффект может быть следствием предпочтительного взаимодействия раскрывающихся метилфенилсилоксановых циклов с гидроксильными группами эпоксидных молекул.

Наконец, при увеличении содержания модификатора (свыше 50 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы) происходит, как показано нами ранее [1], микро-

Таблица 2. Релаксационные параметры сегментального процесса и структурный параметр сетки по данным ЯМР

Образец, №	Массовое соотношение ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ в композиции	$\Delta\omega^2 \times 10^{-9}$, с^{-2}	E_a , кДж/моль	β	T_{2k} , мс при 150°C	N_c
7	100 : 64.9 : 2.1 : 0	5.5 ± 0.1	176 ± 4	0.60	0.48	17.8
8	100 : 67.1 : 0.5 : 0	5.6	163	0.62	0.60	22.4
9	100 : 67.1 : 0.5 : 31.3	4.9	142	0.65	0.85	29.8
10	100 : 67.1 : 0.5 : 90.6	4.5	109	0.64	1.00	33.5
11	100 : 0 : 1.3 : 0	5.4	209	0.53	1.05	38.6
12	100 : 150.8 : 2.7 : 0	5.2	134	0.64	0.45	16.2

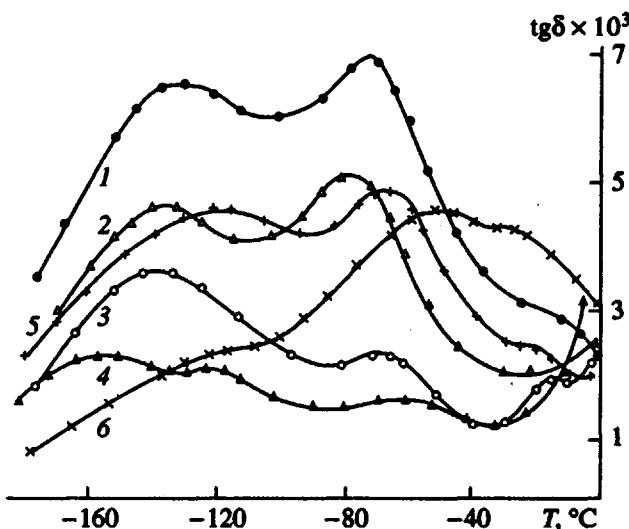


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в области дипольно-групповых процессов при частоте электрического поля 10 Гц. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

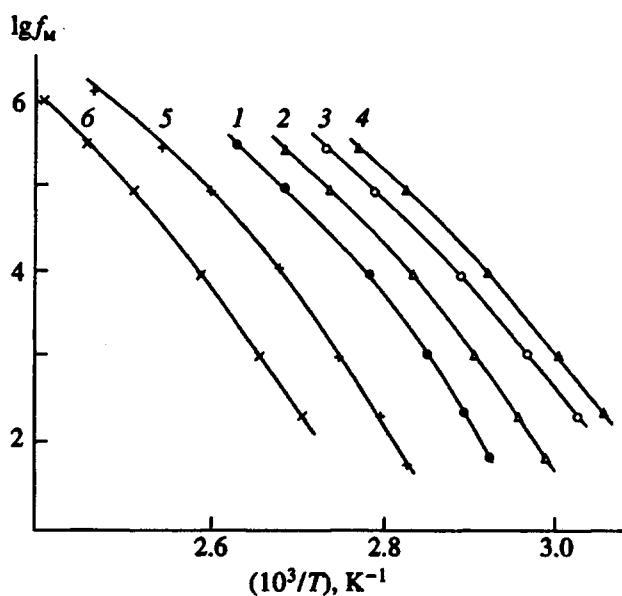


Рис. 2. Частота максимума диэлектрических потерь дипольно-сегментального типа как функция температуры. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

фазное разделение системы. В результате появляется дополнительная область потерь при $-150 \dots -160^{\circ}\text{C}$ (рис. 1 кривая 4), которая связана с микрофазой, обогащенной непрореагировавшими молекулами МФСЦ.

Рост уровня потерь в районе 0°C для модифицированных систем обусловлен проявлением низкотемпературной ветви максимума потерь дипольно-сегментального типа. Температурно-час-

тотные координаты максимума потерь этого типа представлены на рис. 2. Нелинейные зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ характерны для процессов дипольно-сегментального типа. Сдвиг кривых в сторону низких температур с увеличением содержания МФСЦ свидетельствует о повышении подвижности полизэпоксидных цепей. Это может происходить как за счет химического встраивания модификатора в образующийся сетчатый полимер, так и вследствие пластификации последнего непрореагировавшими молекулами модификатора. Значения энергии активации сегментальных процессов в исследованных системах, приведенные в табл. 1, соответствуют прямолинейным низкочастотным участкам кривых $\lg f_m$ от $1/T$. При повышении содержания отвердителя и(или) катализатора время релаксации дипольно-сегментального процесса увеличивается, хотя энергия активации практически не возрастает. В этом случае торможение сегментальной подвижности обусловлено, по-видимому, стерическими ограничениями со стороны узлов и соседних цепей, возникающими при увеличении плотности сетки.

Независимая информация о подвижности фрагментов сильношиптовых полимерных сеток может быть получена методами протонной магнитной релаксации. Локальная динамика протонов содержащих групп в отверженных эпоксидных композициях аналогичной структуры исследована нами ранее [1]. Здесь мы рассмотрим процессы сегментального типа, которые обуславливают спин-решетчатую (T_1 и $T_{1\rho}^*$) и спин-спиновую (T_2^*) релаксацию протонов в эпоксидных композициях, наблюдавшуюся в области высоких температур. Зависимости параметров релаксации T_1 , $T_{1\rho}^*$ и T_2^* от температуры для исследованных систем представлены на рис. 3. Как и в случае диэлектрической релаксации, положение минимумов T_1 и $T_{1\rho}^*$, а также переходов T_2^* на шкале температур существенно зависит от состава системы. Увеличение содержания МФСЦ приводит к сдвигу кривых релаксации в сторону низких температур, что согласуется с результатами диэлектрических измерений и отражает образование менее плотных сетчатых структур с большей подвижностью.

Температурные зависимости времен корреляции сегментальной подвижности определены по экспериментальным кривым T_2^* от T в области перехода, исходя из соотношения, предложенного в работе [11],

$$1/(T_2^*)^2 = (2/\pi) \overline{\Delta\omega^2} \operatorname{arctg} (\pi\tau_c/4\ln 2T_2^*)^B. \quad (1)$$

Здесь $\overline{\Delta\omega^2}$ – часть второго момента жесткой решетки, усредняемая сегментальным движением, а

β – параметр ширины распределения времен корреляции типа Фуосса–Кирквуда [12] (предполагается наличие симметричного в шкале $\ln \tau_c$ распределения времен корреляции). Величина $\Delta\omega^2$ определена по форме кривой затухания во времени амплитуды ССИ, относящегося к стеклообразной фазе сетчатого полимера. Форма кривой затухания может быть описана выражением

$$A(t) = A(0)\exp(-\Delta\omega^2 t^2/2). \quad (2)$$

Значение параметра β находится из условия прохождения линейной зависимости $\ln \tau_c$ от $1/T$, рассчитанной по формуле (1), через точки, соответствующие наиболее вероятным временам корреляции. Последние определены из условий наблюдения минимумов времен релаксации T_1 и

$T_{1\rho}^*$: $\omega_0 \bar{\tau}_c = 0.616$ и $\omega_1 \bar{\tau}_c = 0.5$ соответственно, где ω_0 и ω_1 – резонансные частоты протонов в постоянном поле H_0 и вращающемся поле H_1 . Значения параметра β , найденные указанным способом, и энергии активации E_a сегментальных процессов, определенные по наклону прямых $\ln \tau_c$ от $1/T$, для всех исследованных систем представлены в табл. 2. Следует отметить, что определяемые по данным ПМР значения энергии активации относятся к области более высоких температур, чем найденные по результатам диэлектрических измерений (табл. 1). В сравнимых с ПМР температурных условиях эксперимента диэлектрические измерения дают $E_a = 160 - 190$ кДж/моль.

В области высоких температур, превышающих температуры стеклования композиций, наблюдается характерный для сплошных систем выход на плато температурных зависимостей T_2^* (рис. 3б). Величина T_2^* в области плато тем меньше, чем больше плотность химических узлов сетки [13]. Релаксационные кривые поперечной намагниченности, измеренные в области высоких температур, содержат информацию о структурной неоднородности сетки. На рис. 4 для ряда композиций, состав которых указан в табл. 2, приведены релаксационные кривые поперечной намагниченности $M_1(t)$, определенные методом спинового эха при 150°C . Для систем 8, 9 и 11 кривые поперечной релаксации свидетельствуют о том, что наряду с сильносплошными областями, которым соответствует компонент намагниченности с малым временем релаксации T_{2x} , в образцах имеются менее сплошные (дефектные) области. В этих областях, которые в модифицированных образцах могут содержать непрореагировавший МФСЦ, релаксация поперечной намагниченности происходит с большим временем T_{2d} . В том случае, когда сетка достаточно однородна по структуре, медленно релаксирующий компонент поперечной намагниченности практически не

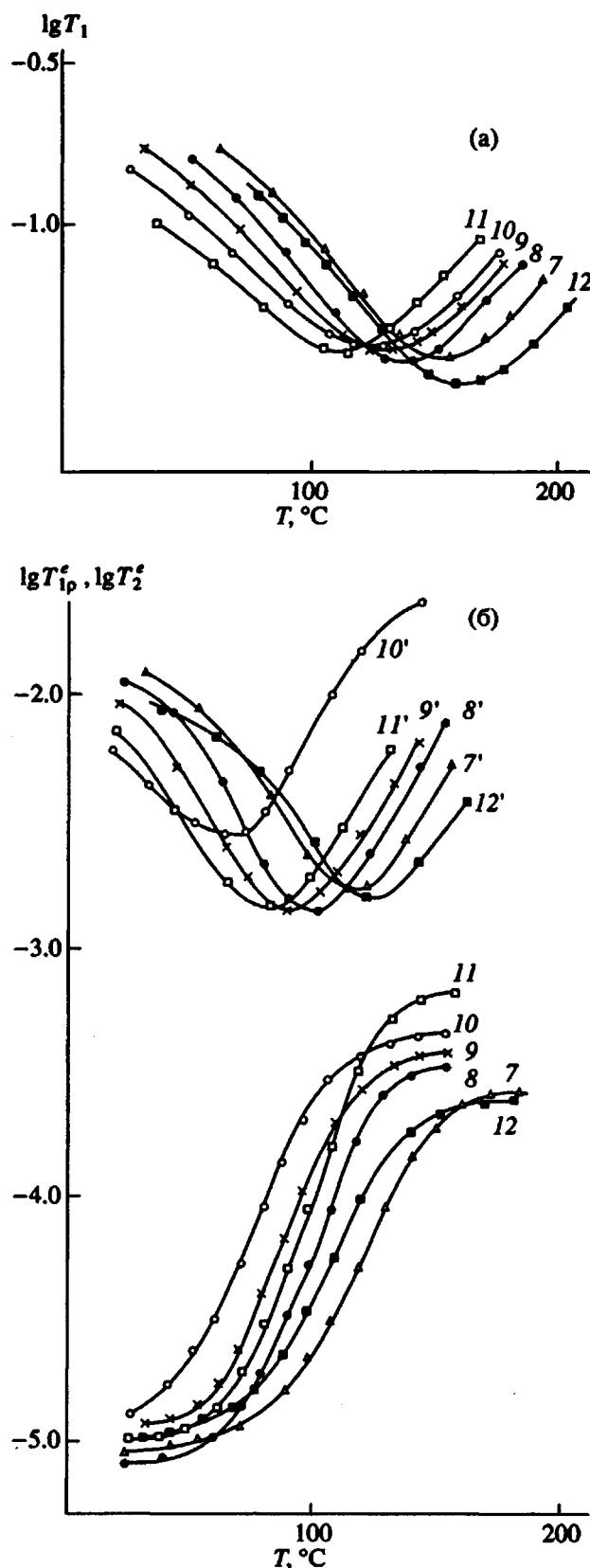


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма времен протонной магнитной релаксации T_1 (а), $T_{1\rho}^*$ (7 - 12') и T_2^* (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

Таблица 3. Инкременты молярной энергии когезии статистического сегмента

Образец, №	Фрагменты основной или боковой цепей	ΔE_i^s , кДж/моль
1	Группа $-\text{CH}_2-$ в основной цепи	23.5
2	Группа $>\text{CH}-$ в основной цепи	38.6
3	Атом $>\text{C}$ в основной цепи: углеводороды	40.1
4	метакрилаты	47.2
5	Эфирный кислород $-\text{O}-$ в основной цепи	-23.3
6	Группа $>\text{C}=\text{CH}-$ в основной цепи (при отсутствии сопряжения)	-35.8
7	Группа $-\text{CH}=\text{CH}-$ в основной цепи	-28.9
8	Карбонильная группа $-\text{CO}-$ в основной цепи	-117.7
9	Амидная группа $-\text{CO}-\text{NH}-$ в основной цепи	102.3
10	Азот $-\text{N}-$ в основной цепи	270.1
11	Фенильный цикл $n\text{-Ph}$ в основной цепи	292.6
12	Фенильный цикл $m\text{-Ph}$ в основной цепи	229.6
13	Связь $\text{Ph}-\text{O}$ в основной цепи	-281.0
14	Связь $\text{Ph}-\text{CO}$ в основной цепи	-229.5
15	Связь $\text{Ph}-\text{NH}$ в основной цепи	196.5
16	Связь $\text{Ph}-\text{C}$ в основной цепи	28.5
17	Метильная группа $-\text{CH}_3$ в боковой цепи	7.69
18	Сложноэфирная группа $-\text{COO}-$ в боковой цепи	55.4
19	Метиленовая группа $-\text{CH}_2-$ в боковой цепи	24.9
20	Карбонильная группа $-\text{CO}-$ в боковой цепи	85.5
21	Аминогруппа $-\text{NH}-$ в боковой цепи	165.3
22	Эфирный кислород $-\text{O}-$ в боковой цепи	-30.1
23	Гидроксильная группа $-\text{OH}$ в боковой цепи	10.0
24	Фенильный радикал $-\text{Ph}$ в боковой цепи	122.1
25	Хлор $-\text{Cl}$ в боковой цепи	59.9
26	Циановая группа $-\text{C}=\text{N}$ в боковой цепи	181.8
27	Группа $-\text{CH}=\text{CH-Ph}$ в боковой цепи	337.4
28	Группа $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ в боковой цепи	70.8
29	Четвертичный атом углерода $>\text{C}$ в боковой цепи	47.8
30	Группа $-\text{CH}=\text{CH}-$ в боковой цепи	215.3

наблюдается. Примером такой системы может служить система 7.

По значениям T_{2k} в области высокотемпературного плато оценен характеризующий плотность сетки параметр N_c (среднее число повторяющихся структурных единиц цепи между узлами сетки) для наиболее сшитых областей композиций. Для этих целей использовано полученное ранее соотношение [13]

$$N_c = T_{2k} \overline{(\Delta\omega^2)}^{1/2} s/k, \quad (3)$$

где $k = 5, 6$ – численный коэффициент, $\overline{\Delta\omega^2}$ – определено выше, а s – термодинамическая жесткость цепи полиэпоксида (число повторяющихся структурных единиц цепи в статистическом сегменте).

Величина s оценена по способу, предложенному в работах [14, 15], как отношение молярной энергии когезии, приходящейся на сегмент, к молярной энергии когезии мономерного звена: $s = \sum_i \Delta E_i^s / \sum_i \Delta E_i^*$, где ΔE_i^s и ΔE_i^* – инкременты молярной энергии когезии отдельных атомов, групп или связей. В настоящей работе расчет молярной энергии когезии статистического сегмента проведен по более детальному, чем в работах [14, 15], набору инкрементов. Инкременты определены путем решения избыточной системы уравнений для 48 полимеров различного химического строения с известной величиной s . Данная система инкрементов (табл. 3) хотя и соответствует более узкому, чем в работах [14, 15], набору полимеров (из рассмотрения исключены жесткокепочные полимеры), однако позволяет получить более корректные значения s . Энергию когезии, приходящуюся на повторяющуюся структурную единицу, находили с помощью инкрементов ΔE_i^* , определенных в работе [16]. Для цепей диановой полиэпоксидной сетки, включающей фрагменты ДЯА, получено значение $s = 2, 8$.

Оценки N_c приведены в табл. 2. Из данных этой таблицы следует, что плотность стеки снижается при введении реакционноспособного модификатора и уменьшении содержания катализатора. При этом снижается энергия активации сегментальной подвижности. Вместе с тем, катализически сшитая система 11 при одинаковой или меньшей, чем у других систем, плотности сшивания имеет большее значение E_a . Меньшее по сравнению с другими композициями значение параметра β для указанной системы свидетельствует о большей неоднородности сетки. С другой стороны, наиболее сшитая система 12 имеет относительно низкое значение энергии активации благодаря повышенному содержанию ангидридного отвердителя с гибким алкинильным радикалом.

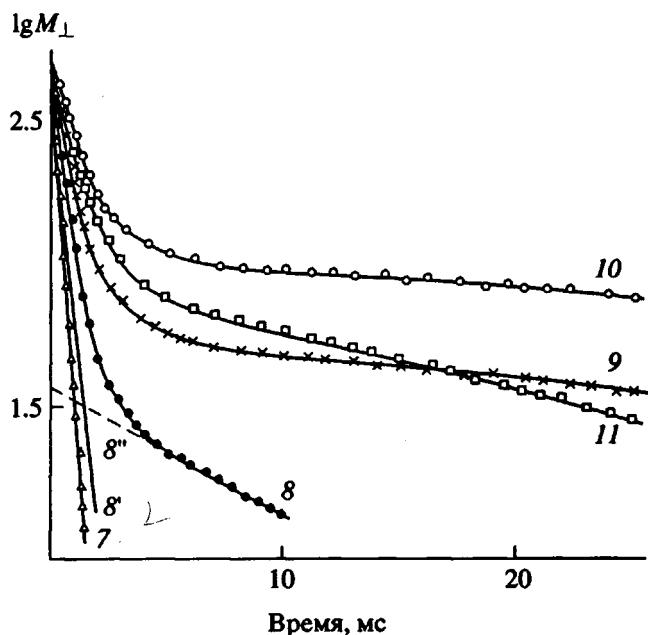


Рис. 4. Релаксационные кривые поперечной протонной намагниченности при 150°C. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2. Прямые 8' и 8'' отвечают быстро и медленно релаксирующим компонентам намагниченности для образца 8.

Полученные результаты показывают, что помимо плотности сетки два фактора (кинетическая гибкость цепей сетки и плотность упаковки структурных элементов) влияют на параметры сегментального релаксационного процесса. Гибкость цепей сетки, как видно, можно варьировать путем применения модификаторов, а плотность упаковки за счет использования отвердителей с гибкими объемными радикалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гасилова Е.Р., Котелянец Н.П., Липпмаа Э.Т., Мяги М.Я., Семенова Л.С., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1175.
- Бляхман Е.М., Борисова Т.И., Левицкая Ц.М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1744; № 10. С. 2297.
- Олейник Э.Ф., Маршаль Е., Руднев С.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 626.
- Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2482.
- Garroway A.N., Ritchey W.M., Moniz W.B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1051.
- Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Ерофеев Л.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2379.
- Закиров И.Н., Ланцов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
- Закиров И.Н., Иржак В.И., Ланцов В.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 915.
- Гасилова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1534.
- Rowland T.J., Labun L.C. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 466.
- Григорьев В.П., Маклаков А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 9. С. 652.
- Fuoss R.M., Kirkwood J.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 2. P. 385.
- Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
- Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперн Е.Н., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 6. С. 1424.
- Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1663.
- Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 856.

Study of the Structure and Dynamics of Network Fragments in Hardened Epoxy Compositions

A. N. Ryabykh, V. A. Shevelev, L. S. Semenov, and N. P. Kotelyants

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Processes of dielectric and proton magnetic relaxation in hardened epoxy systems modified by reactive cyclic oligomer of methylphenylsilsloxane have been studied. The molecular mechanisms of the relaxation processes are proposed and their parameters are determined, including the relaxation times, activation energies, and the widths of the spectra of correlation times of the segmental mobility. The proton magnetic relaxation measurements can reveal heterogeneity of cross-linking and allow the cross-link density to be estimated. The relaxation parameters are considered as functions of the cross-link density and concentrations of the cross-linking agent, modifier, and catalyst. The kinetic flexibility of network chains and the packing density of their structural elements, in addition to the concentration of the network nodes, are factors determining the segmental mobility.