

УДК 541.64:543.422.27

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЭПОКСИАМИННОЙ СИСТЕМЕ С МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ¹

© 1998 г. Б. Э. Крисюк, Э. А. Джавадян, Л. М. Богданова, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 12.11.97 г.

Принята в печать 20.04.98 г.

Методами калориметрии, вискозиметрии, светорассеяния и ЭПР с использованием спиновых меток и зондов исследован процесс отверждения и фазообразования в эпоксиаминной (диглицидиловый эфир бисфенола А и циклоалифатический диамин) системе, содержащей 0–17 об.% добавки – олигомера на основе диакрилата полиоксипропиленгликоля. Показано, что метод ЭПР позволяет зафиксировать фазовое разделение в этой системе раньше светорассеяния. Методом ЭПР обнаружен процесс вторичного фазообразования, протекающий после образования геля, и показано наличие кинетической неоднородности в чистой эпоксиаминной системе.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в области создания полимерных материалов с принципиально новыми свойствами является синтез гетерофазных полимеров на основе исходно гомофазных смесей реакционноспособных олигомеров с модифицирующими полимерными или олигомерными добавками – смесей, которые затем в ходе отверждения претерпевают фазовый распад с образованием двух- или многофазных полимеров [1–4]. При этом в конечном счете образуется матричная фаза (α -фаза), содержащая небольшое количество растворенной модифицирующей добавки, и дисперсная фаза (β -фаза), обогащенная добавкой. Дисперсная фаза при определенных условиях также может претерпевать вторичное фазовое разделение с образованием вторичной фазовой структуры, где субматричной фазой становится полимерная добавка с небольшим количеством растворенного отверждающегося олигомера и субдисперсной фазой (γ -фаза) – отверженный олигомер с небольшим количеством растворенной полимерной добавки.

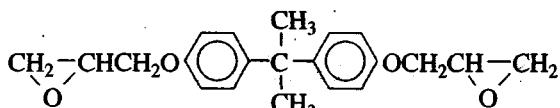
Свойства образующегося гетерофазного полимера в значительной мере определяются его морфологией [1–5]. Для понимания закономерностей процессов фазового разделения и формирования морфологии при синтезе таких систем важно получать подробную информацию обо всех протекающих в ней химических и физико-химических процессах: химических превращениях в отверждаемой системе, фазовом разделении, гелеобразовании и стекловании в ходе изотермического отверждения, а также о структуре образующегося гетерофазного полимера: объемной доле и составе образующихся фаз, размерах частиц и т.п. Традиционно используемые для этой цели методики исследования (калориметрия, светорассеяние, вискозиметрия, ДМА, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия и т.д.) только при комплексном применении могут дать достаточно полную информацию об исследуемой системе. Учитывая сказанное, важно разработать комплекс новых методик, базирующихся на современных физико-химических методах и дающих более полную информацию о гетерофазных полимерных системах. Это в конечном счете дало бы возможность не только получать в одном эксперименте новую информацию о процессе и структуре образующегося продукта, но и существенно экономить время эксперимента для получения всей необходимой информации.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32027а) и Международного научно-технического центра (проект 96-358).

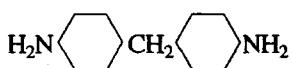
Данная работа посвящена изучению методом ЭПР с использованием спиновых меток и зондов процесса фазового разделения в отверждающихся системах на примере отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭБА) циклоалифатическим диамином с добавками растворенного диакрилата на основе полиоксипропиленгликоля (ДАП). Хотя метод ЭПР уже давно активно используют для исследования гетерофазных полимерных смесей [6], в настоящей работе метод ЭПР впервые применен для исследования динамики процесса фазового разделения, индуцированного отверждением.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

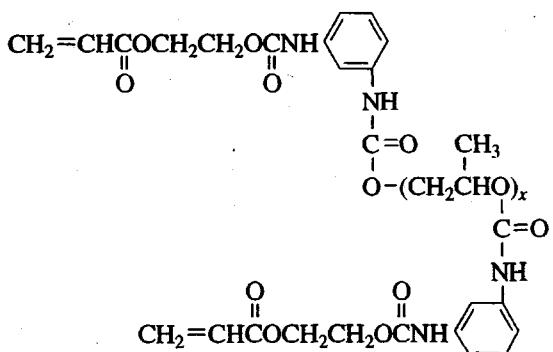
В работе исследовали фазообразование в тройной системе, состоящей из диглицидилового эфира бисфенола А (Эпон-828)



Отвердителя – 4,4'-диаминодициклогексилметан (ДА)



Диакрилата на основе полиоксипропилен гликоля



Физико-химические характеристики используемых веществ приведены в таблице.

Отвердитель в эквифункциональном соотношении смешивали с ДГЭБА и добавкой непосредственно перед отверждением и смесь дегазировали. Объемную долю добавки в исследованных образцах варьировали от 0 до 17 об.%. Отверждение проводили в массе при 40–60°C. Кинетику процесса регистрировали методом изотермической

Характеристики исходных веществ

Вещество	\bar{M}_w	\bar{M}_n	Плотность при 20°C, г/см³
	г/моль		
ДГЭБА	—	380	1.160
ДА	—	210	0.972
ДАП	5520	2040	1.050

калориметрии с помощью микрокалориметра ДАК-1-1. При расчете глубины отверждения использовали значение теплового эффекта раскрытия эпоксидного кольца 104.5 кДж/моль.

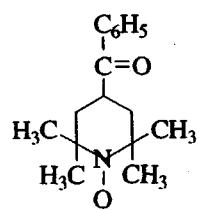
Вязкость в ходе процесса измеряли с помощью ротационного вискозиметра "Реотест-2" с измерительной ячейкой конус-плоскость при различных скоростях сдвига.

Молекулярно-массовое распределение ДАП определяли методом ГПХ на приборе Милликром-1, с колонкой размером 4×200 мм со сферическим силанизированным наполнителем Silasorb 600. В качестве растворителя использовали очищенный от примесей спектрально чистый диоксан. Анализ ММР проводили при скорости элюирования, равной 200 мкл/мин и температуре 25°C .

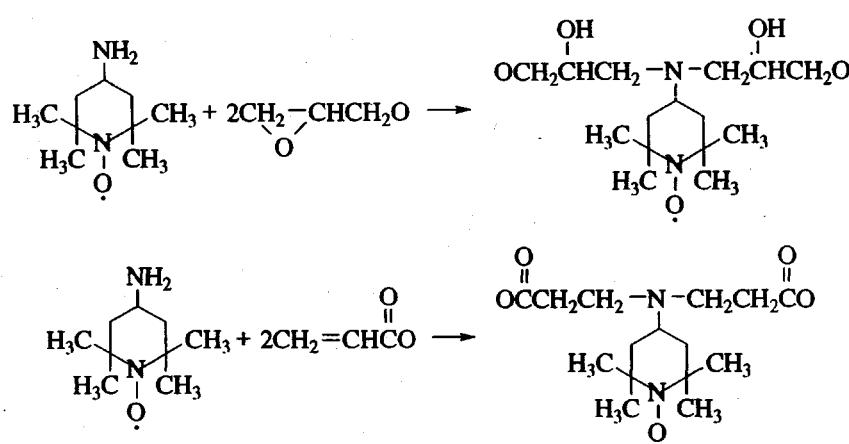
Кинетику фазового разделения в процессе отверждения системы ДГЭБФ + ДА + ДАП исследовали методами светорассеяния и ЭПР-спектроскопии. Светорассеяние изучали на приборе ТОП-1 при угле наблюдения 90° С и длине волны 546 нм. Реакционную смесь дегазировали в вакууме в цилиндрической стеклянной кювете ($d = 10$ мм) и помещали в терmostатируемую ячейку прибора. Процесс фазового разделения, регистрируемый по увеличению интенсивности светорассеяния, характеризовали конверсией в точке помутнения $\alpha_{c.p.}$, которую вычисляли исходя из экспериментального значения времени помутнения $t_{c.p.}$ и соответствующих кинетических кривых процесса отверждения системы.

Для исследований методом ЭПР дегазированную смесь реагентов всасывали в стеклянные трубы диаметром 1.5 мм и запаивали с двух сторон. Метод ЭПР применяли с использованием спиновых меток и зондов. В качестве спинового

зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиперидин-1-оксил



Зонд растворяли в ацетоне вместе с ДГЭБА, затем растворитель удаляли в вакууме при комнатной температуре. Концентрация зонда не превышала 10^{-3} моль/л. Для исследования процесса отверждения и фазового разделения использовали спиновые метки двух типов: нитроксильный радикал, химически присоединенный по эпоксидной группе ДГЭБА и по двойной связи ДАП. Введение спин-меток в ДГЭБА и ДАП осуществляли по реакциям аминогруппы радикала с двойной связью или эпоксигруппой. Механизм и продукты таких реакций подробно изучены ранее [7, 8]:



Спин-меченные реагенты синтезировали по следующим методикам.

Синтез меченого ДГЭБА. К раствору 36.4 г (0.107 моля) ДГЭБА в 15 мл эфира при перемешивании прибавляли раствор 19 мг 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин-1-оксила в 2 мл эфира, чтобы получить концентрацию $>N-O^\cdot$ 3×10^{-3} моль/кг. Реакционную смесь постепенно нагревали до 80°C, давая испаряться эфиру, и выдерживали при этой температуре 5 ч.

Синтез меченого ДАП. К раствору 2.45 г ДАП в 3 мл эфира при перемешивании добавляли раствор 22 мг того же радикала в 0.5 мл эфира, чтобы получить концентрацию $>N-O^\cdot$ 5×10^{-2} моль/кг. Реакционную смесь постепенно нагревали до 60°C, давая испаряться эфиру, и далее выдерживали при этой температуре 15 ч.

Полноту реакции контролировали методом ТСХ на силуфоле в системе этилацетат-ацетонитрил-30%-ный аммиак (30:10:1). Завершение реакции фиксировали по исчезновению пятна исходного аминорадикала. Хроматограммы проявляются опрыскиванием пластиинки раствором нингидрина с последующим нагреванием. Метод очень чувствителен к наличию первичных ами-

нов. Выход спин-меченных продуктов в обоих случаях количественный.

Отверждение смесей с зондом и метками проводили при 50°C непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра Radiopan SE/X. Спектры меток и зондов регистрировали каждые 10–15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые процесса отверждения при различных температурах и концентрациях добавки. Из рис. 1а следует, что на больших глубинах превращения имеет место торможение реакции, и это торможение проявляется тем сильнее (т.е. при меньших глубинах превращения), чем ниже температура отверждения. Температура стеклования полностью отверженной системы составляет 136°C, следовательно, торможение реакции можно связать с застекловыванием системы. Из рис. 1б видно, что добавка ДАП в исследованном диапазоне концентраций (0–10.9 об.%) на кинетику отверждения практически не влияет.

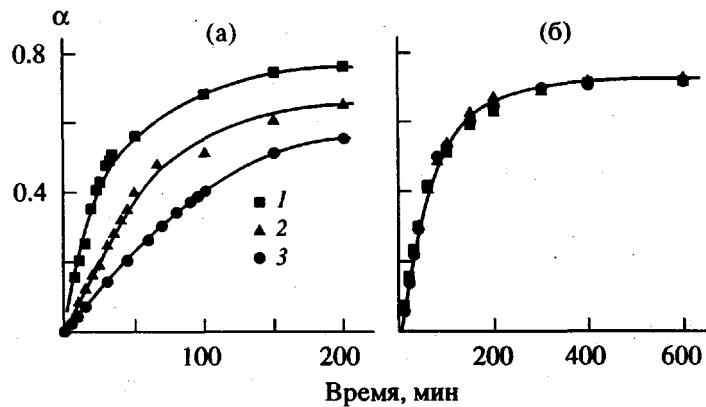


Рис. 1. Зависимость глубины превращения α от времени для эквифункциональных количеств ДГЭБА и ДА без добавки ДАП (а) и с ДАП (б). а: $T = 60$ (1), 50 (2) и 40°C (3). б: $T = 50^\circ\text{C}$, количество ДАП 2.4 (1), 10.9 (2) и 5.6 об.% (3).

На рис. 2 представлены реокинетические кривые. Из приведенных данных следует, что гелеобразование при 40, 50 и 60°C происходит через 83, 55 и 24 мин, что, согласно кинетическим данным, соответствует конверсии $\alpha = 0.35, 0.47$ и 0.50 . Отметим, что в изучаемых условиях реокинетическим методом мы наблюдаем образование не химического, а физического геля; это связано с дополнительно-акцепторными взаимодействиями в системе по типу водородных связей образующихся в ходе реакции отверждения гидроксильных групп между собой и с первичными, вторичными и третичными аминогруппами. Об этом свидетельствует и температурная зависимость наблюдавшейся точки гелеобразования и сравнительно малое абсолютное значение величин конверсии, при которых начинается резкий рост вязкости. Точка геля, образованного только за счет ковалентных связей, при взаимодействии эквифункциональных количеств диэпоксида с диамином при равной реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп $\alpha_g = 0.58$ [9]; она не зависит от температуры и определяется лишь функциональностью исходных реагентов и их соотношением. При неравной реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп точка геля может варьировать в пределах 0.51–0.62, т.е. в этом случае может наблюдаться лишь слабая температурная зависимость точки геля из-за различной температурной зависимости реакций первичного и вторичного присоединения аминогруппы к эпоксидной группе [9].

На рис. 3 приведены характерные кривые изменения светорассеяния при отверждении системы ДГЭБА + ДА + ДАП (2.4 и 10.9 об.%) при 50°C. При содержании добавки 10.9 об.% максимальная интенсивность светорассеяния наблюдается через 35 мин, далее она уменьшается и через

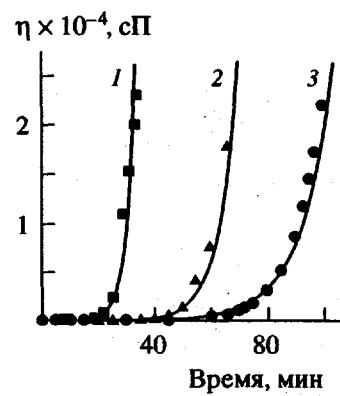


Рис. 2. Зависимость вязкости η от времени отверждения эквифункциональной смеси ДГЭБА и ДА при 60 (1), 50 (2) и 40°C (3).

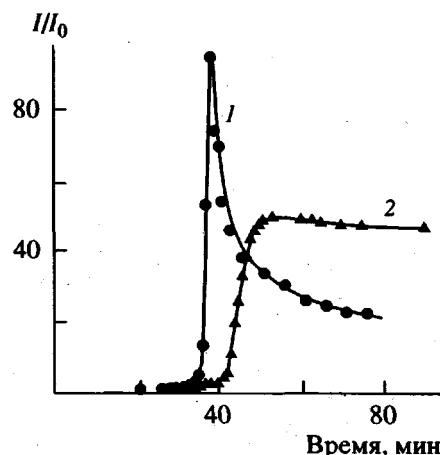


Рис. 3. Изменение интенсивности светорассеяния в процессе отверждения эквифункциональной смеси ДГЭБА и ДА, содержащей 10.9 (1) и 2.4 об.% добавки ДАП (2).

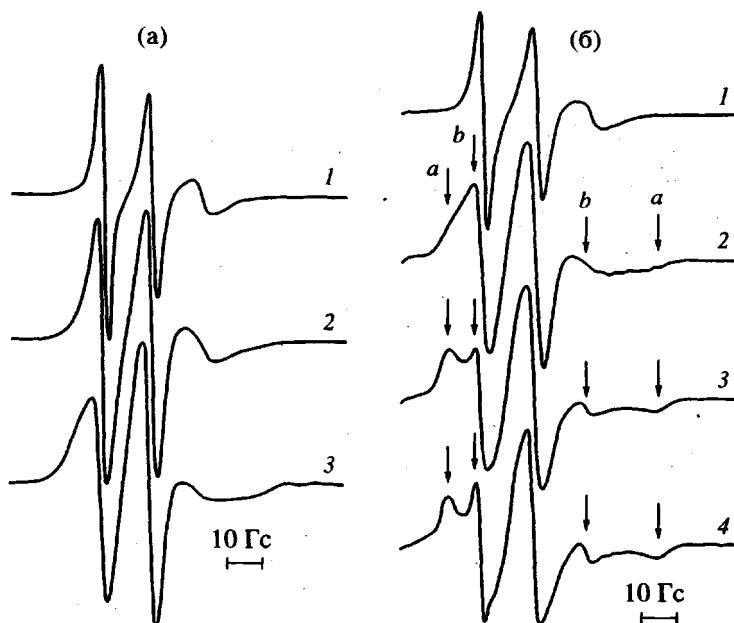


Рис. 4. Эволюция спектров ЭПР спиновых зондов в отверждающейся при 50°С системе ДГЭБА + ДА, содержащей 0 (а) и 10.9 об.% ДАП (б). Время от начала процесса: 15 (1), 30 (2) и 45 мин (3). Стрелками *a* и *b* отмечены широкая и узкая компоненты спектра.

60–65 мин выходит на предельное значение. Максимум светорассеяния связан с тем, что на первой стадии образуется большое число мелких капель гетерофазы, которые затем сливаются в более крупные образования. Этот процесс агрегации идет вплоть до точки гелеобразования ($t_g = 55$ мин). При содержании добавки 2.4 об.% фазовое разделение наступает через 41 мин и соответственно при большей глубине превращения. Максимум здесь выражен менее ясно и предельное значение светорассеяния выше, так как β -фазы здесь мало, и ее агрегация затруднена. Таким образом, как и следовало ожидать, фазовое разделение происходит задолго до гель-точки.

На рис. 4 представлена эволюция спектров ЭПР спинового зонда в системах, содержащих 0 (рис. 4а), 10.9 об.% (рис. 4б) добавки, в ходе реакции отверждения при 50°С. Спектры системы с содержанием ДАП 2.4 об.% похожи на спектры системы без добавки, а спектры системы с содержанием добавки 5.8 об.% схожи с представленными на рис. 4б, поэтому мы их не приводим. Мы также изучали систему ДА + ДАП без ДГЭБА, но в ней никаких изменений не происходит – и в начале процесса, и в конце спектры представляют собой триплет узких линий, соответствующих зондам, врачающимся с единственным временем корреляции, равным 1.4×10^{-10} с.

В начале процесса поведение зонда при всех исследованных концентрациях добавки идентично: эти системы характеризуются единственным временем корреляции $\tau_c = 2.5 \times 10^{-10}$ с, которое, как и следовало ожидать, постепенно увеличивается в ходе отверждения. Однако, начиная с 30 мин, в спектрах систем с содержанием добавки 5.8 и 10.9 об.% отчетливо проявляется их двухкомпонентность – они представляют собой суперпозицию спектров зондов, двигающихся “быстро” с временами корреляции τ_c порядка 10^{-8} – 10^{-10} с и “медленно” ($\tau_c = 10^{-7}$ – 10^{-8} с). Для ограниченно совместимых систем такой характер изменения спектров в процессе фазового разделения, вызванного реакцией отверждения, кажется вполне естественным – быстрое движение соответствует зонду, находящемуся в β -фазе, обогащенной молекулами добавки, а медленное – в отверждающейся матричной α -фазе. Такой вывод следует из сравнения кинетики изменения подвижности зонда в двух конкурирующих процессах: при взаимодействии ДГЭБА и ДАП с ДА (рис. 4). Как видно из рис. 4а, в ходе реакции отверждения время корреляции зонда в конце реакции становится больше, чем 10^{-8} с, что свидетельствует о стекловании системы, тогда как при реакции добавки с диамином в спектрах наблюдается узкая линия и подвижность зонда остается достаточно высокой до конца реакции ($\tau_c < 10^{-9}$ с). Отметим, что появление такой неоднородности спектра предшествует фазовому разделению по данным светорассеяния.

В спектрах образца с содержанием добавки 2.4 об.% не наблюдается образования узкой линии, что, на первый взгляд, указывает на отсутствие в данной системе фазового разделения. Это противоречит данным светорассеяния – для указанной системы наблюдается помутнение через 41 мин после начала процесса (рис. 3).

Чтобы разобраться с этим очевидным противоречием, был использован метод компьютерного моделирования ЭПР-спектров гетерогенных систем, разработанный Л.И. Анциферовой с сотр. [10], который дает возможность более четко охарактеризовать природу сложных спектров. Варьируя величины τ_c в каждом движении, значение массовой доли и скорости обмена зондами между кинетически неоднородными фазами, мы добивались наибольшего подобия экспериментальных и расчетных спектров. Такой более детальный анализ спектров был применен для отверждающейся системы и без добавки. Оказалось, что даже в отсутствие фазового разделения вид и природа спектров в отверждающейся системе не являются простыми. В начале процесса отверждающаяся система, как уже указано, характеризуется одним временем корреляции $\tau_c = 2.5 \times 10^{-10}$ с, но уже после 30 мин ее спектры могут быть описаны только как спектры кинетически неоднородной спиновой системы. Этот факт может быть объяснен лишь тем, что даже в рамках однофазной системы по мере усложнения ее топологической структуры при отверждении молекулы зонда могут пространственно локализоваться в фрагментах сетки различной кинетической сложности, а, следовательно, и разной кинетической подвижности. К этому моменту доля зондов, характеризующихся низкой подвижностью, составляет 95%; их время корреляции равно времени жизни в таком состоянии и составляет 1.4×10^{-8} с, тогда как время корреляции зондов с высокой подвижностью равно 2.5×10^{-9} с. Спектр еще сохраняет структуру узких линий. При продолжении процесса времена корреляции растут в обеих кинетических фазах, и соотношение их массовых долей в пределах точности такого моделирования не меняется. Уже после ~60–80 мин реакции они возрастают настолько, что переходят в область медленных движений, где спектры зондов мало чувствительны к врашению. В связи с этим мы можем быть уверены лишь в самом факте кинетической неоднородности исследуемой системы, возникающей при отверждении, но не в количественных результатах.

Отсутствие узкой компоненты в спектрах системы с содержанием добавки 2.4 об.% при фазовом разделении, которое происходит при более высоких концентрациях добавки, связано с тем фактом, что фазовое разделение при низкой концентрации добавки наступает при достаточно большой глубине превращения, когда движения зонда в обеих фазах становятся медленными. Действительно, в исследуемой системе добавка также реагирует с одним из компонентов реакционной системы – диамином, глубина превращения по двойным связям к моменту образования дисперсной фазы и соответственно микровязкость этой фазы тоже высока [7]. Следует отметить, что константа скорости взаимодействия аминогрупп с акрилатными в ~2 раза больше, чем с эпоксидными группами, а концентрация эпоксидных групп в ~30 раз выше, чем акрилатных при концентрации добавки 2.4 об.% [7]. Кроме того, следует также учесть, что при фазовом разделении происходит фракционирование компонентов по молекулярным массам и β -фаза, обогащенная добавкой, разбавляется наиболее низкомолекулярными компонентами матричной фазы [4].

Таким образом, при высокой концентрации добавки спиновый зонд к моменту фазового разделения оказывается в среде с существенно меньшей микровязкостью по сравнению с матричной фазой, тогда как при уменьшении концентрации добавки глубина превращения, при которой наступает фазовое разделение, растет, и различие в подвижности спинового зонда в обеих фазах нивелируется. Спектры зонда в обеих фазах сливаются и выглядят как спектры гомогенной системы.

Рассмотрим более подробно, что происходит с узкой компонентой спектра спинового зонда в β -фазе в системах с достаточно высокой концентрацией добавки, когда фазовое разделение наступает при низкой конверсии и хорошо фиксируется по появлению кинетической неоднородности движений зонда и кинетической фазы с быстрым движением зонда. На рис. 5 представлена зависимость ширины низкопольной узкой компоненты спектра ЭПР зонда (ΔH_s) от времени отверждения для систем с содержанием добавки 5.8 и 10.9%. Чем уже эта линия, тем быстрее вращается зонд. Видно, что для обеих систем характер кинетических кривых похож: на первом этапе ширина линии растет до максимума (50–60 мин), затем резко падает до величины, меньше исходной. Спектр зонда, растворенного в чистой добавке, показал, что ширина линии в ней составляет 2.4 Гц, что практически совпадает с аналогичной величиной при больших временах реакции в обеих исследованных системах.

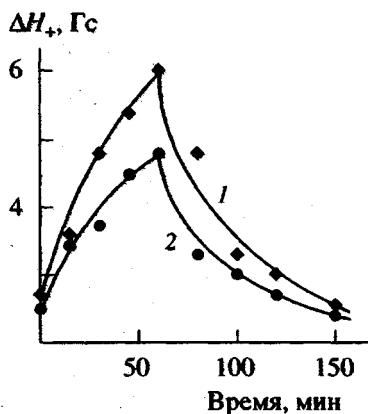


Рис. 5. Зависимость от времени ширины линии в слабом поле узкой компоненты спектра спинового зонда в отверждающейся (50°C) системе ДГЭБА + ДА при содержании ДАП 5.6 (1) и 10.9 об.% (2).

Обе системы проявляют кинетическую микрогетерогенность через 30 мин. Ширина линии затем продолжает некоторое время расти. Это свидетельствует о том, что в β -фазе продолжается процесс отверждения. Линии в 2.4 Гц (фаза добавки) не наблюдается. Затем этот рост прекращается и сменяется резким уменьшением ширины линии. Это показывает на начало процесса вторичного разделения фаз — из β -фазы продолжается выделение γ -фазы в отдельные микрокапли и чистая фаза добавки появляется только при 150 мин, т.е. когда по кинетическим данным процесс практически закончен и глубина превраще-

ния составляет 65%. Здесь важно отметить, что процесс вторичного фазового разделения протекает в дисперсной фазе, когда матричная фаза полностью потеряла подвижность из-за гелеобразования.

Все приведенные выше трактовки непротиворечивы, но при работе с зондами всегда остается открытым вопрос о их локализации. Хотя очевидных причин ожидать локализации зондов в каких-то выделенных областях нет, но тем не менее для корректного объяснения результатов мы дополнительно провели опыты со спин-меченными ДГЭБА и добавкой. Использование спиновых меток, пришитых к одному из компонентов системы, позволяет получать информацию о состоянии только этого компонента.

На рис. 6a представлены кинетика изменения спектров в ходе отверждения для системы со спин-меченным ДГЭБА и содержанием добавки 2.8 об.%. Для экономии места всех спектров мы здесь не приводим, так как они получились одинаковыми независимо от концентрации добавки. Отметим, что уже в исходной системе они имеют вид, характерный для медленного движения, и окончательно замедляются в ходе отверждения. Данный факт свидетельствует о том, что метка прикреплена к ДГЭБА слишком жестко, что не позволяет ей свободно двигаться даже в исходной системе. Поэтому подобная метка с самого начала реакции находится в области медленных движений и фазовое разделение системы в силу

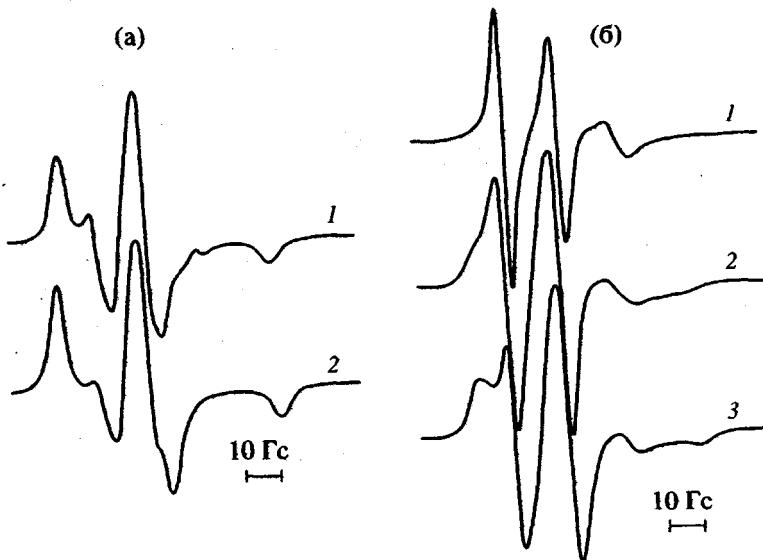


Рис. 6. Спектры ЭПР эквифункциональных смесей ДГЭБА и ДА с содержанием ДАП 2.4 (а) и 10.9 об.% (б) через 3 (1), 30 (2) и 80 мин (3) после отверждения при 50°C . а — спин-меченный ДГЭБА, б — спин-меченный ДАП.

упомянутых выше причин не может быть зафиксировано.

Гораздо более плодотворным оказалось использование спин-меченой добавки. На рис. 6б для примера приведены спектры системы с содержанием спин-меченой добавки 10.9 об.%. Как и в случае зонда, мы видим в этой системе по ходу процесса переход от спектров с одним временем корреляции к спектрам гетерогенной системы. Время появления гетерогенности соответствует данным, полученным с помощью зондов и светорассеяния. Из рис. 6б видно, что после 45 мин процесса уже значительная часть меток (в конце – до 90%) двигается в режиме медленного вращения. Это значит, что они находятся в матричной (α -) фазе, которая в конечном счете застеклевывается. Следует, конечно, подчеркнуть, что о стекловании в настоящей работе мы говорим лишь в смысле перехода в область медленных движений. Однако для свободно движущихся молекул (а не как в случае меток, прикрепленных по эпоксидной группе) между переходом в область медленных движений и структурным стеклованием обычно наблюдается корреляция [11].

Здесь следует еще раз обратить внимание на принципиальные различия в подвижности казалось бы очень химически похожих спин-меченых молекул на основе ДГЭБА и ДАП. Наличие гидроксильных групп в отверждающихся фрагментах первой из них приводит к сильной межмолекулярной ассоциации этих групп по типу водородных связей, и спиновая метка по существу становится химически связанной и лишается подвижности из-за эффекта самоассоциации даже в подвижной среде.

Таким образом, метод ЭПР-спектроскопии оказался достаточно информативным при исследовании фазообразования в отверждающихся системах. Анализ формы линии с использованием моделирования спектров с учетом переходов зондов или меток между вращательными состояниями позволяет обнаружить микрофазовое разделение системы, индуцированное процессом отверждения. Метод ЭПР позволил выявить кинетическую гетерогенность в поведении зонда в гомофазной отверждающейся системе. Наконец, из временной зависимости ширины узкой компоненты сложного спектра легко определить протекание процесса вторичного фазового разделения внутри β -фазы, что не может быть зафиксировано другими традиционными методами изучения кинетики фазо-

вого разделения (рассеяния света или спектров мутности). Сам факт вторичного фазообразования обычно определяется лишь при исследовании полностью отверженного гетерофазного полимера методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [12].

Полученные в настоящей работе предварительные качественные результаты дают возможность прогнозировать, что при соответствующем подборе спиновых меток и зондов метод ЭПР может быть перспективным для определения состава и объемной доли образующихся фаз.

Авторы выражают благодарность В.Ю. Сеню за синтез спин-меченых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bucknall C.B. Toughened Plastics.* London: Appl. Sci. Publ., 1977.
2. *Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S.* New York: Acad. Press, 1978.
3. *Toughened Plastics 1, Science and Engineering.* Alv. Chem. Ser. V. 233/Ed. by: Riew C.K., Kinloch A.J. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1993.
4. *Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. // Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 128. C. 96.
5. *Козий В.В., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед.* А. 1992. Т. 34. № 1. С. 3.
6. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Котов В.В. // Высокомолек. соед.* А. 1995. Т. 37. № 1. С. 94.
7. *Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 2. С. 237.
8. *Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci.* 1985. V. 75. P. 113.
9. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства.* М.: Наука, 1979. С. 50.
10. *Анциферова Л.И., Валова Е.В. // Высокомолек. соед.* А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1851.
11. *Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров.* М.: Наука, 1986.
12. *Chen D., Pascault J.-P., Sautereau H., Vigier G. // Polym. Int.* 1993. V. 32. P. 369.

EPR Study of the Cure and Phase Separation in Epoxy–Amine System with Modifying Additive

B. E. Krisyuk, E. A. Dzhavadyan, L. M. Bogdanova, and B. A. Rozenberg

*Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The processes of curing and phase formation in an epoxy–amine system (bisphenol A diglycidyl ester cured with cycloaliphatic diamine), containing 0–17 vol % additives of a poly(oxypropylene glycol diacrylate) oligomer, were studied by methods of calorimetry, viscometry, and light scattering and by the spin-label and spin-probe EPR techniques. It was found that the EPR spectra reveal the onset of phase separation in the system before it is manifested in the light scattering spectra. The EPR spectroscopy also revealed a process of secondary phase formation following the gel formation and demonstrated the presence of kinetic inhomogeneity in the pure epoxy–amine system.