

УДК 541.64:543.422.25:536.7

ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ, ИНДУЦИРОВАННОГО РЕАКЦИЕЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ¹

© 1998 г. В. П. Тарасов, А. К. Хитрин, Б. А. Розенберг

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

Поступила в редакцию 11.11.97 г.

Принята в печать 20.04.98 г.

Исследовано фазовое разделение в процессе отверждения системы диглицидиловый эфир бисфено-ла А + диметилбензиламин + модифицирующая полимерная добавка. С помощью метода ЯМР определены момент начала фазового разделения, составы фаз и размеры гетерофазных исключений.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами было показано, что использование метода ЭПР дает возможность существенно расширить информацию, получаемую о процессе фазового разделения, по сравнению с традиционными методами, применяемыми для исследования подобных процессов. В настоящей работе сделана первая попытка использовать для этих же целей метод ЯМР.

Метод ЯМР позволяет исследовать фазовое разделение на ранних стадиях, когда размеры включений новой фазы еще очень малы (десятки ангстрем) и образец остается оптически однородным. Появление двух фаз наиболее ярко проявляется как возникновение областей с сильно различающейся молекулярной подвижностью, что приводит к разнице в ширине линий [2]. Для измерения размеров гетерофазных включений в диапазоне 10–100 Å можно применить метод спиновой диффузии [3, 4]. В простейшем варианте он представляет собой использование трехимпульсной последовательности Гольдмана–Шена [4]. Эволюция после первого импульса создает в образце пространственно-неоднородную намагниченность (различную в разных фазах), между вторым и третьим импульсами происходит выравни-

вание намагниченностей за счет спиновой диффузии, и, наконец, после третьего импульса записывается сигнал спада свободной индукции. Характерное время выравнивания намагниченостей (плотностей поляризации) прямо связано с коэффициентами спиновой диффузии и размерами включений.

Применение метода спиновой диффузии для исследования морфологии полимеров [5–7] показало, что он дает информацию о форме и размерах микронеоднородностей. При этом пространственно-неоднородная спиновая поляризация может создаваться не только за счет разницы во временах спадов свободной индукции, но и с помощью более избирательных многоимпульсных последовательностей, таких как дипольные [7] или многоквантовые фильтры [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная система представляет собой смесь трех компонентов: диглицидиловый эфир бисфено-ла А (ДГЭБА) ($M = 380$, $\rho = 1.16 \text{ г}/\text{см}^3$); диметилбензиламин (ДМБА) ($M = 135$, $\rho = 0.986 \text{ г}/\text{см}^3$); полипропиленгликоль-бис-(толуилидендиуретанэтиленакрилат) (ПБУА) ($\bar{M}_n = 2540$, $\bar{M}_w = 3410$, $\rho = 1.10 \text{ г}/\text{см}^3$). Смесь ДГЭБА + 3 мас. % третичного амина (ДМБА) + 20 мас. % модификатора (ПБУА) отверждали в изотермических условиях при 70°C. Кинетические закономерности полимеризации диглицидилового эфира дифенилол-

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

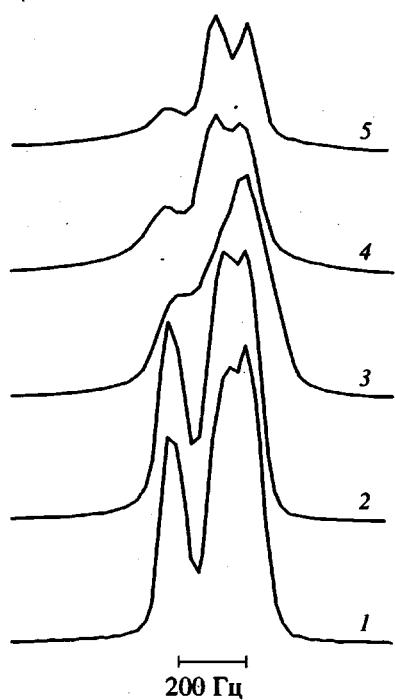


Рис. 1. Зависимость формы линии ЯМР ^1H в отверждающейся при 70°C системе ДГЭБА + ПБУА от времени. Время $t = 0$ (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4) и 65 мин (5).

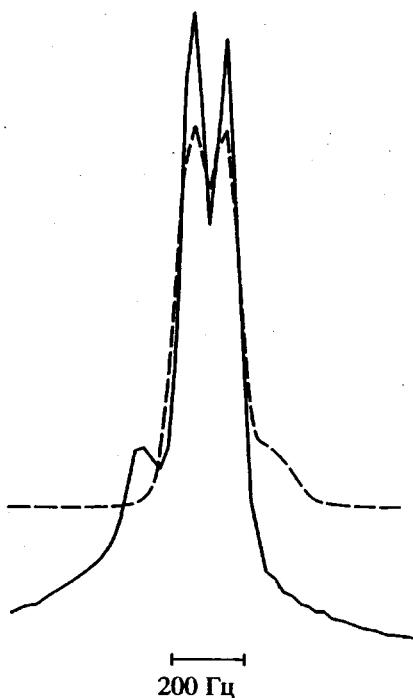


Рис. 2. Нормированная форма линии при $t = 65$ мин (сплошная кривая) и линия чистого модификатора с интенсивностью 25% (штриховая).

пропана под действием третичного амина в присутствии добавок были исследованы ранее [9]. Измерения проводили на твердотельном многоимпульсном ЯМР-спектрометре с рабочей частотой для протонов 57 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение формы линии системы в процессе изотермического отверждения. В течение первых 20 мин существенных изменений не происходит. Через 30 мин линия заметно уширяется, что свидетельствует об общем уменьшении подвижности молекул. К 45 мин появляется широкая компонента, отвечающая малоподвижной части системы, и одновременно на ее фоне возникает разрешенный спектр, близкий к спектру чистого модификатора. Это позволяет сделать вывод, что в интервале 30–45 мин происходит фазовое разделение системы, однако не наблюдается никакой оптической неоднородности системы.

На рис. 2 для спектра системы после 65 мин отверждения показано сравнение узкой компоненты со спектром чистого модификатора с интенсивностью 25% по протонам. Отношение плотно-

стей протонов модификатора и ДГЭБА равно 1.28 (на единицу массы в модификаторе протонов в 1.28 раза больше, чем в ДГЭБА). Таким образом, приведенная на рисунке интенсивность близка к реальной концентрации модификатора в системе. Видно, что интенсивность узкой компоненты системы несколько выше, чем интенсивность спектра чистого модификатора. К сожалению, количественно оценить это превышение трудно из-за сильного перекрывания линий. Тем не менее мы можем заключить, что в подвижную фазу, кроме модификатора, входит также некоторое количество низкомолекулярного компонента эпоксидного олигомера. Об этом свидетельствует также то, что линии в системе более узкие, чем в чистом модификаторе. Если бы подвижная фаза состояла из чистого модификатора, то ситуация была бы обратной: малоподвижное окружение могло бы только тормозить движение и уширять линию. Молекулы эпоксидного олигомера и модификатора оказывают друг на друга пластифицирующее действие, на это четко указывают спектры, приведенные на рис. 3: все линии смеси в начальный момент времени уже, чем линии чистых компонентов (ДГЭБА и модификатора).

Сильное взаимодействие молекул ДГЭБА и модификатора приводит к тому, что аддитивная схема оказывается непригодной (спектр смеси не может быть с достаточной точностью представлен как сумма спектров ДГЭБА и модификатора). Это не позволяет сделать более детальный количественный анализ приведенных спектров.

Как показано выше, при отверждении через 30–45 мин происходит фазовое разделение системы. Концентрация более подвижной фазы при этом составляет 25% по протонам, что несколько превышает величину исходной концентрации модификатора.

Для определения размеров включений подвижной фазы на начальной стадии фазового разделения образец после 40 мин отверждения охлаждали в жидким азотом. Затем температуру медленно поднимали до тех пор, пока не начинали частично размораживаться движения в более подвижной фазе. Увеличение температуры останавливали, когда в ЯМР-сигнале спада свободной индукции появлялась хорошо выраженная длинная компонента. Дальнейшие эксперименты проводили при этой температуре (-15°C).

Использовали трехимпульсную последовательность Гольдмана–Шена [4]. После первого 90° -импульса происходит спад свободной индукции. Время до второго импульса выбирается так, чтобы короткая компонента в основном затухла, а длинная – нет. Второй импульс возвращает намагниченность на направление внешнего поля, и в течение времени смещивания спиновая диффузия выравнивает поляризации фаз. Затем подается третий импульс, и из возникающего спада свободной индукции определяются амплитуды короткой и длинной компонент.

На рис. 4 показаны спады свободной индукции после третьего импульса для трех времен смещивания t_m (1, 3 и 6 мс). Видно, что с увеличением времени смещивания амплитуда короткой компоненты возрастает, а длинной – уменьшается. Для вычисления амплитуд спады представляли в виде суммы двух экспонент (хотя короткая компонента близка к гауссовой кривой, замена ее видимой части экспонентой не приводит здесь к существенным ошибкам и заметно упрощает вычисления).

Отношение амплитуд длинной и короткой компонент A_l/A_s , как функция времени смещивания t_m приведено на рис. 5. Штриховой линией показана экспоненциальная зависимость

$$A_l/A_s = A_0 + A \exp(-t_m/t_c) \quad (1)$$

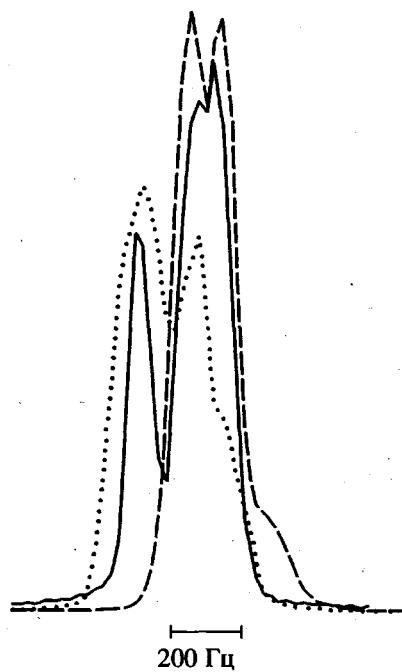


Рис. 3. Нормированные линии ЯМР смеси в начальный момент времени (сплошная), ДГЭБА (точечная) и чистого модификатора (штриховая).

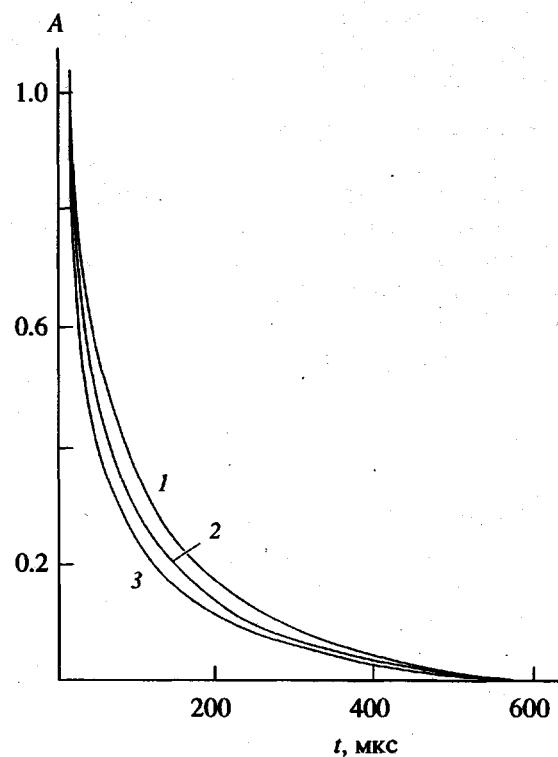


Рис. 4. Спады свободной индукции после третьего импульса для времен смещивания (1) (1), 3 (2), и 6 мс (3).

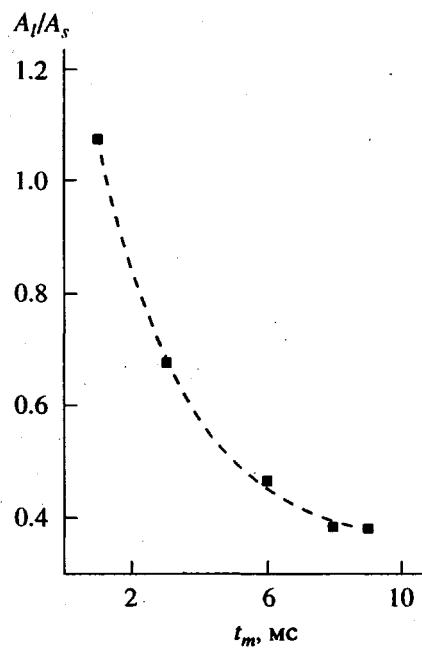


Рис. 5. Отношение амплитуд длинной и короткой компонент как функция времени смещивания. Пояснения в тексте.

Определенное отсюда характерное время смещивания t_c оказалось равным 2.60 мс. При этом предельное значение $A_0 = 0.34$ очень близко к определенному ранее отношению протонов в подвижной дисперсной и твердой матричной фазах.

Для связи t_c с размером включений рассмотрим упрощенную модель. Будем считать, что включения подвижной фазы представляют собой сферические частицы радиуса b , равномерно распределенные в твердой матрице. При размораживании молекулярных движений дипольные взаимодействия, приводящие к взаимным переворотам спинов, начинают усредняться, но одновременно добавляется пространственный перенос, так что суммарный коэффициент диффузии увеличивается. Таким образом, мы можем считать, что лимитирующей стадией является спиновая диффузия в твердой матрице.

Для оценки коэффициента спиновой диффузии будем полагать, что протоны в твердой матрице расположены в узлах кубической решетки с периодом a . Тогда усредненный по ориентациям коэффициент спиновой диффузии [3]

$$D = a^2 M_2^{1/2} / 30, \quad (2)$$

где M_2 – второй момент линии поглощения ЯМР. Второй момент линии поглощения оценивали из короткой компоненты спада свободной индукции

в предположении, что он описывается гауссовой кривой. Было получено значение $M_2^{-1/2} = 9.5$ мкс. Для оценки характерного времени смещивания в трехмерном случае можно использовать квазистационарное приближение. С учетом того, что объемная доля матричной фазы существенно больше, чем объемная доля включений, оно дает

$$t_c = b^2 / 3D \quad (3)$$

Подставив в эту формулу выражение (2), получим

$$t_c = 10b^2 / (a^2 M_2^{1/2}) \quad (4)$$

Для указанных выше экспериментальных значений t_c и M_2 это дает $b/a \approx 5$. Величину a можно вычислить из плотности протонов в жесткой матричной фазе: $a = 2.9 \text{ \AA}$. Таким образом, включения представляют собой образования диаметром около 30 \AA.

Аналогичные измерения для системы, замороженной после 50 мин отверждения, показали, что средний диаметр включений увеличился в 1.6 раза и составил около 50 \AA. Интересно, что для таких глубин отверждения образец характеризуется уже сильным светорассеянием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что метод спиновой диффузии может быть успешно применен для исследования микрофазного разделения в отверждающейся полимерной системе. Метод ЯМР позволяет определить начало процесса микрофазового разделения и состав образующихся фаз. Выбор экспериментальных параметров, и в первую очередь – температуры, при которой приводятся измерения, позволяет минимизировать влияние усложняющих факторов (T_1 -релаксации, возможного влияния многоквантовых когерентностей, необходимости учитывать спиновую диффузию в обеих фазах) и использовать простейшую трехимпульсную последовательность для определения размеров гетерофазных включений.

Авторы благодарны Б.А. Комарову за приготовление образцов для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крисюк Б.Э., Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10.
2. Абрагам А. Принципы ядерного магнетизма. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

- 3. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, М.: Мир, 1972. С. 98.
- 4. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1960. V. 144. P. 321.
- 5. Assink R.A. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 1233.
- 6. Spiegel S., Schmidt-Rohr K., Boeffel C., Spiess H.W. // Polymer. 1993. V. 34. P. 4566.
- 7. Demco D.E., Johanson A., Tegenfeldt J. // Sol. State Nucl. Magn. Res. 1995. V. 4. P. 13.
- 8. Yong Ba., Ripmeester J.A. (private communication).
- 9. Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 591.

NMR Study of Phase Separation Induced by the Cure Reaction

V. P. Tarasov, A. K. Khitrin, and B. A. Rozenberg

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

Abstract—Phase separation was studied during cure of bisphenol A diglycidyl ether–dimethylbenzylamine-modifying a polymer additive system. The onset of phase separation, phase compositions, and the dimensions of heterophase inclusions were determined by NMR spectroscopy.