

Н. Ю. Будылин, А. В. Шапагин, Р. Р. Хасбиуллин,
А. Е. Чалых, О. В. Стоянов

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДДУКТОВ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Ключевые слова: Эпоксидные олигомеры, аддукты, молекулярно-массовые характеристики.

Синтезированы аддукты эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДДС). Методами гель-проникающей хроматографии, дифференциально-сканирующей калориметрией и фазовых диаграмм определены молекулярно-массовые характеристики аддуктов в зависимости от степени конверсии эпоксидных групп.

Key words: epoxy oligomers, inclusion complex, molecular mass characteristics.

Inclusion complexes of epoxy oligomer ED-20 and 4,4'-diaminodiphenylsulfon (DDS) were synthesized. Molecular mass characteristics as a function of epoxy-group conversion were determined by the following methods: Gel Permeation Chromatography, Differential Scanning Calorimetry, and phase diagrams.

Одним из активно развивающихся направлений полимерного материаловедения является модификация реактопластов термопластами, например, эпоксидных полимеров – полисульфоном, полиэфиримидом, поликарбонатом, полистиролом и др. [1] При этом весьма важной материаловедческой задачей является направленное регулирование свойств материалов путем создания в них заданной фазовой структуры уже на стадии переработки смесевых композиций. Как показано в работе [2] эта задача, в свою очередь, тесно связана с получением информации о растворимости и диффузии компонентов смесей как на стадии приготовления композиции, так и в процессе формирования пространственно-сшитых структур.

Одним из эффективных, с нашей точки зрения, экспериментальных подходов, позволяющих проследить в процессе отверждения реактопласта и эволюцию пограничных кривых фазовой диаграммы, и изменение трансляционной подвижности компонентов является исследование взаимодействия и растворимости в системах аддуктами эпоксидных олигомеров – термопласты. Заметим, что при этом априори предполагается, что набор аддуктов с различной степенью конверсии по эпоксидным группам позволит адекватно смоделировать процесс формирования фазовой структуры композиционных связующих на разных стадиях процесса отверждения реактопласта.

Основной величиной, которой традиционно пользуются при кинетических расчетах процессов отверждения является степень превращения α . Однако при термодинамическом анализе фазовых равновесий целесообразно пользоваться информацией о молекулярно-массовых характеристиках аддуктов. Поэтому целью настоящей работы являлось определение молекулярно-массовых характеристик аддуктов эпоксидного олигомера ЭД20.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали промышленную смолу ЭД-20 и высокотемпературный отвердитель – диаминодифенилсульфон (ДДС). При синтезе

аддуктов с различной степенью конверсии по эпоксидным группам соотношение ЭД20/ДДС бралось кратным отношению 3:10 масс. ч. После тщательного перемешивания компонентов при комнатной температуре смесь нагревали и термостатировали в течение часа при 120°C, а затем – в течение 40 мин при 180°C. Строение аддуктов подтверждено данными ИК-спектрального анализа [3]. В ИК-спектрах аддуктов содержатся максимумы поглощения при 3400-3100 см⁻¹ (NH- групп), 3300-3600 см⁻¹ (валентные колебания OH-групп), 900-950 см⁻¹ (деформационные колебания эпоксидного цикла) и 1629-1640 см⁻¹ (деформационные колебания первичной аминогруппы). В соответствии с реакцией отверждения эпоксидных смол диаминами интенсивность полос поглощения для образцов с различной степенью конверсии, соответствующих деформационным колебаниям эпоксидного цикла и первичных аминогрупп, уменьшается с ростом α , а интенсивность валентных колебаний гидроксильных групп – увеличивается. Температурно-временные условия отверждения каждого аддуктов оптимизировали по времени установления равновесных концентраций функциональных групп, например, моменту полного отсутствия в эпоксидном полимере аминогрупп.

Молекулярно-массовые характеристики были получены посредством гель-проникающей хроматографии. Относительная погрешность в определении значений макромолекулярных масс (M) составляет 5-10%.

Образцы полимера анализировали на гель-хроматографе высокого давления фирмы «Waters» (США) с УФ-детектором с длиной волны 264 нм и колонками Styragel HR 4E длиной 300 мм и диаметром 7,8 мм. Растворитель – ТГФ, скорость элюирования – 1 мл/мин, концентрация полимера в растворителе – 1 мг/мл, объем вводимой пробы – 10 мкл. Температура термостата колонок и инжектора – 25°C.

Калибровку хроматографической системы проводили по эталонным образцам полистирола фирмы «Waters», имеющим узкое распределение по молекулярной массе ($M_w/M_n = 1,03$).

Параметры α -переходов аддуктов различной степени конверсии определяли методом ДСК на установке Netzsch Phoenix DCS 204F1. Навески образцов 5-10 мг помещали в ячейку калориметра, охлаждали со скоростью ~ 10 К/мин до температуры начала сканирования (-120°C), после чего подвергались нагреву до 200°C со скоростью 10 К/мин. После сканирования образец подвергался повторному охлаждению и нагреванию с целью идентификации возможных химической реакции доотверждения в процессе термохимических измерений. Поскольку до гелеобразования молекулярные массы аддуктов располагаются в олигомерной области, для определения их ММ использовали калибровочную зависимость $T_{\text{ст}} - \text{ММ}$, которую строили, используя данные для линейных эпоксидных олигомеров [4](рис.1).

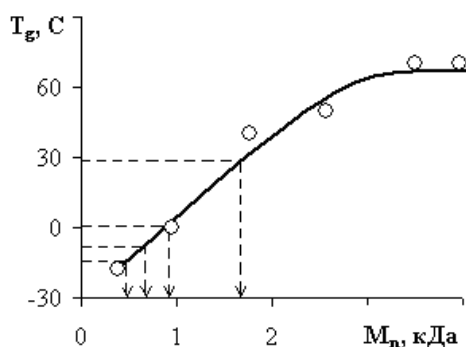


Рис. 1 - Молекулярная зависимость температур стеклования эпоксидных олигомеров [Шмалий, Жаворонок]. Пояснение в тексте

Дополнительно были проведены исследования по построению диаграмм фазового состояния систем аддукты ЭО – ПММА. Известно [5], что согласно теории Флори-Хаггинса положение критической точки в полимерных растворах определяется отношением степеней полимеризации компонентов

$$\varphi_{кр2} = \frac{\sqrt{MM_{ЭО}}}{\sqrt{MM_{ЭО}} + \sqrt{MM_{ПММА}}} \quad (1)$$

Здесь ММ – молекулярные массы аддукта ЭО и полимера сравнения (ПММА), молекулярная масса которого известна. В нашем случае в качестве полимера сравнения использовали хроматографические стандарты ПММА (Aldrich), характеристики которых представлены в табл.1. Очевидно, определив экспериментально для каждого аддукта положение критической точки и, зная заранее ММ полимера сравнения, можно оценивать в этих экспериментах средневесовую молекулярную массу аддуктов. Куполы диаграмм фазового состояния строили по составам сосуществующих фаз, устанавливающимся вблизи межфазной границе в области сопряжения фаз адд.ЭО и ПММА. Измерения проводили методом оптической микроинтерферометрии в диапазоне температур от 20 до 250°C [6]

Таблица 1 - Характеристики ПММА

Полимер	M_n	$T_{\text{ст}}, K^*$	Фазовое состояние
ПММА-1	$15 \cdot 10^3$	360,4	Аморфное
ПММА-2	$350 \cdot 10^3$	396,2	Аморфное
ПММА-3	$996 \cdot 10^3$	396,6	Аморфное

Результаты и их обсуждения

На рис.2 представлено молекулярно-массовое распределение смолы ЭД-20. Его можно рассматривать как полимодальное. Однако, несмотря на то, что на кривой ММР можно выделить, по меньшей мере, три молекулярные фракции (A_1 , A_2 , A_3), расчеты ММР показали, что промышленная смола ЭД-20 характеризуется отношением $M_w/M_n \cong 1,09$. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами, представленными в работе [7].

Хроматограммы аддуктов представлены на рис.2 (б-д) Видно, что с увеличением степени конверсии увеличивается число пиков, приходящихся в основном на высокомолекулярные фракции аддуктов. При этом пики, соответствующие исходным фракциям олигомера уменьшаются по интенсивности и площади, что свидетельствует о сокращении количества мономерных эпоксидных звеньев в результате реакции полисопряжения и диаминами. Так же видно, что растущие пики соответствуют молекулярным массам кратным молекулярной массе эпоксидного олигомера. Т.е. можно говорить о последовательном присоединении к аддуктам димеров, тримеров, тетрамеров.

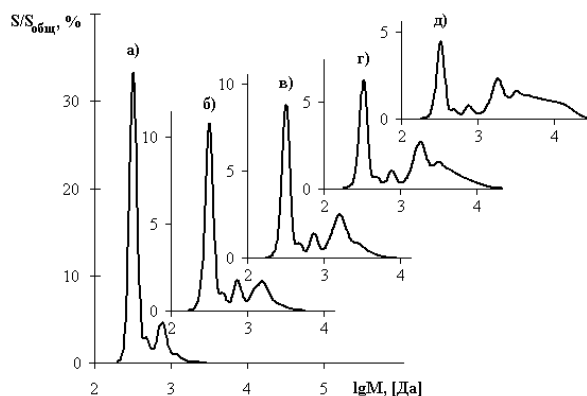


Рис. 2 - Молекулярно массовые распределения аддуктов ЭО, приготовленных при использовании ДДС. Предполагаемые степени конверсии: а) 0%, б) 5%, в) 10%, г) 20%, д) 30%

На рис. 3 представлены рассчитанные значения средневесовых молекулярных масс аддуктов. Видно, что с увеличением степени конверсии увеличивается ММ аддуктов. На рисунке пунктиром отмечены критические значения конверсий $\alpha_{кр} \geq 35\%$, при которых в растворах аддуктов появляются микрогелики, что свидетельствует о начале формирования сетки

пространственных связей. Следует отметить, что $\alpha_{кр}$ по данным гель-хроматографии близки к $\alpha_{кр}$, оцененным по данным реологических исследований [8]. Интересно отметить, что молекулярно-массовые характеристики золь фракций, извлеченных из аддуктов при $\alpha \geq 40\%$ совпадают с параметрами аддуктов на границе гелеобразования. Можно предполагать, что после гелеобразования «созревание» сетки происходит за счет реакции присоединения эпиксидных мономеров и их димеров к свободным функциональным группам дефектной сетки эпиксидного полимера.

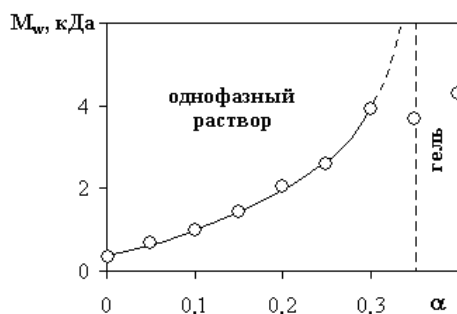


Рис. 3 - Зависимость средневесовой молекулярной массы (а) и полидисперсности (б) аддуктов ЭО

Установлено, что по мере приближения композиций к составу, при котором образуются фрагменты сетчатой структуры, средняя молекулярная масса достигает 3-4 кДа, а полидисперсность $4 \div 5$. При этом, в процессе приготовления образцов для ГПХ в растворах с аддуктами 35-40% наблюдался нерастворимый осадок (гель-фракции).

На рис. 4 приведены типичные термограммы температурных зависимостей теплоемкости аддуктов эпиксидных олигомеров в области их стеклования, полученных методом ДСК.

Видно, что зависимости носят S-образный характер, постепенно вырождающийся с ростом концентрации отвердителя, а температура стеклования увеличивается и достигает максимального значения при $\alpha \rightarrow 100\%$. Воспользовавшись калибровочной зависимостью $T_{ст}$ – ММ (рис.1) мы оценили значения M_w синтезированных аддуктов эпиксидных олигомеров (см. табл.2)

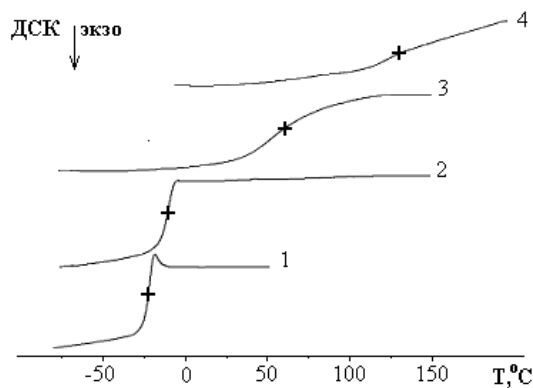


Рис. 4 - Термограммы ДСК аддуктов. Степени конверсии: 0% (1), 20% (2), 60% (3) и 100% (4)

Установлено, что температура стеклования аддуктов закономерно возрастает по мере увеличения степени конверсии аддуктов, а перегиб зависимости приходится на степень конверсии 30%, что, по всей видимости, может быть объяснено началом вклада в релаксацию аддуктов гель-фракции, наличие которой у аддуктов с более высокой степенью конверсии подтверждается данными ГПХ. Дальнейшее резкое возрастание температуры стеклования связано с повышением частоты узлов химической сетки.

На рис. 5 представлены бинодальные кривые и определены положения критических точек ($\phi_{кр}$).

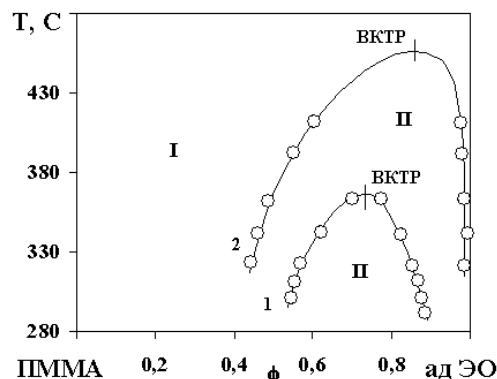


Рис. 5 - Диаграммы фазовых состояний систем ПММА (15000)–адЭО: α : 1 – 0,3; 2 – 0,4 . Области растворов I и гетерогенного состояния - II

Полученные по трем методикам значения ММ аддуктов обобщены в табл.2.

Как видно, полученные молекулярно-массовые характеристики частично отвержденных эпиксидных систем удовлетворительно согласуются друг с другом, что позволяет использовать их в качестве модельных систем для изучения фазовых равновесий и взаимодиффузии в реакционно-способных полимер-полимерных смесях на различных стадиях химической реакции отверждения.

Таблица 2 - Сравнительные данные по молекулярно-массовым характеристикам аддуктов эпиксидных олигомеров

Аддукт, α	ГПХ			ДСК	ДФС
	M_n	M_w	MMP	M_n	M_w
0,1	495	997	2,01	453	1000
0,2	672	2034	3,02	640	2150
0,3	908	3918	4,31	908	7969

Литература

1. Пол Д., Бакнел К. Полимерные смеси / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: НОТ, 2009.
2. Чалых А.Е., Шапагин А.В. // Современные проблемы физической химии нанокмпоЗИТОВ. М.: Граница, 2008. С. 118.
3. Чалых, А.Е. Кинетика отверждения смесей дианового и алифатического эпиксидных олигомеров по данным ИК

- спектрометрии / А. Е. Чалых, Е. С. Жаворонок, Е. Ф. Колесникова, Ю. В. Костина, Г. Н. Бондаренко // ВМС. - 2011. -С. Б. -Т.53. -№ 8. -С.1464–1473
4. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО "Пэинт-Медиа", 2006.
 5. Е.А. Нестеров, Ю.С. Липатов Термодинамика растворов и смесей полимеров // Киев, "Наукова думка", 1984, 300с
 6. Чалых А.Е., Загайтов А.И, Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр «ОДА-2». Методическое пособие // Москва, ИФХ РАН, 1996,34с
 7. Казаков, С.И. Особенности отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 дициандиамином / С.И. Казаков, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбаткина // Высомолекулярные соединения. -2005. -С.А. –Т.47. - №9. С.1621-1627.
 8. Жаворонок Е.С., Сотникова (Колесникова) Е.Ф., Чалых А.Е., Бабаевский П.Г. Реокинетика отверждения смесей эпоксидных олигомеров различной природы// Тез. докладов 24 Симпозиума по реологии, Карачарово, 2008, с.50.

© **Н. Ю. Бudyлин** - н.с., ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина; **А. В. Шапагин** – канд. хим. наук, с.н.с., ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина; **Р. Р. Хасбиуллин** – канд. хим. наук, н.с., ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина; **А. Е. Чалых** – д-р хим. наук, проф. ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина; **О. В. Стоянов** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru.