

УДК 541(64+127) : 547(415+553)

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СЕТКИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ДИАМИНАМИ

*Л. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. И. Иржак,
Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг*

Исследована кинетика изменения ММР продуктов конденсации диглицидилового эфира резорцина и 4,4'-диаминодифенилсульфона. Сопоставление со статистической теорией показывает, что в области глубин превращения, меньших точки гелеобразования, теория удовлетворительно описывает эксперимент, а при больших — наблюдаются существенные отклонения. Высказаны соображения о причине этого явления.

В основе описания кинетики поликонденсационных процессов лежит представление о неизменности реакционной способности функциональных групп с изменением размера и сложности макромолекул. Это позволяет описывать процесс всеми возможными кинетическими и статистическими методами. Сопоставление теории с экспериментом, основанное на описании процесса в области глубин превращения до точки гелеобразования, как правило, показывает достаточно хорошее соответствие [1]. В последнее время развиваются методы анализа золь-фракции как показателя процессов, протекающих в послегелевой области глубин превращения [2, 3]. В настоящей работе этот метод применен для анализа одного из типичных поликонденсационных процессов — отверждения диэпоксида диамином.

Исследовали отверждение диглицидного эфира резорцина (ДГР) 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАС). ДГР очищали перегонкой в высоком вакууме. По данным хроматографического анализа, содержание примесей в ДГР составляло ~0,01%. В расплав ДГР порциями при перемешивании в токе сухого азота добавляли эквимолярное количество ДАС до полного растворения. Однородную смесь вносили в количестве 3–5 мл в обработанные эмульсией тетрафторэтилена в воде при 350° стеклянные трубки диаметром ~10 мм, через которые непрерывно продували сухой азот. Опыты проводили в изотермическом режиме при 110 и 140°. В ходе реакции отверждения пробы отбирали и хранили в холодильнике. Жидкие пробы растворяли в ДМФ при комнатной температуре, твердые — измельчали на вибромельнице до пылевидного состояния. Для получения золя измельченные смолы экстрагировали ДМФ при встряхивании при комнатной температуре. Экстракти сушили в вакууме до постоянного веса. Остаток смолы промывали ацетоном, эфиром и сушили на воздухе.

Эпоксидные группы определяли обратным титрованием после обработки пробы 0,1 н. раствором HCl в диоксане [4]. Кинетические кривые приведены на рис. 1. Среднечисленные молекулярные веса \bar{M}_n исследуемых проб определяли в растворах в ДМФ методом прямой эзбулиоскопии на приборе ЭП-68 [5]. Средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w исследуемых проб определяли на ультрацентрифуге G-120 с оптической системой Филпота — Свенсона методом равновесия при скоростях порядка $50 \cdot 10^3$ об/мин и 25° в растворах в ДМФ и рассчитывали по формуле [6]

$$\bar{M}_w = \frac{2RT \frac{\Delta c}{c_0}}{(1-\bar{v}\rho) w^2 (r_b^2 - r_m^2)},$$

где Δc – разность концентраций на дне и мениске ячейки, пропорциональная площади под равновесной кривой, c_0 – начальная концентрация, пропорциональная площади кривой в опытах с искусственной границей, w – угловая скорость ультраконцентрифуги, r_b , r_m – расстояния от центра вращения до дна и мениска соответственно, ρ – плотность растворителя, \bar{v} – парциальный удельный объем вещества, определяемый пикнометрически, R – газовая постоянная, $T=273+T^{\circ}$ ($T^{\circ}=25^{\circ}$). Полученные результаты приведены в таблице.

В общем случае поликонденсация диамина с эпоксиоединением может протекать с различными константами присоединения по первичной и вторичной аминным группам. Задача поликонденсации в таком режиме не решена, один из подходов для ее решения был намечен в работе Гордона [7]. Покажем, как можно решить ее методами теории ветвящихся процессов. Общие принципы применения методов теории ветвящихся процессов к решению подобных задач изложены ранее [7]. В данном случае будем учитывать, что при выборе аминной функциональной группы имеется различная вероятность β_1 и β_2 , того, что прореагировала первичная и вторичная группы соответственно. Вероятность того, что прореагировала эпоксидная группа, обозначим через α . Тогда производящие функции для числа звеньев в ну-

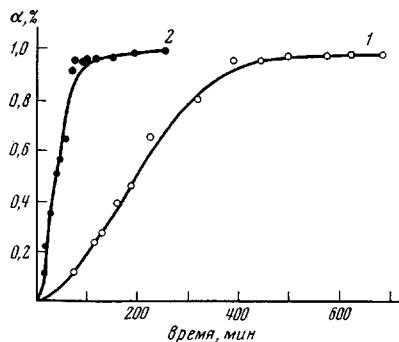


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения при 110 (1) и 140° (2)

Содержание эпоксидных групп (ЭГ) и средние молекулярные веса растворимого полимера

Конверсия, %	Содержание золя, %	ЭГ, % в золе	\overline{M}_n (золя)	\overline{M}_w (золя)
Температура отверждения 140°				
0	100	21,60	—	—
11,7	100	19,97	280	411
22,7	100	16,70	464	562
35,9	100	13,85	446	900
51,0	100	10,59	645	1780
58,4	100	9,00	685	3700
64,8	99,9	7,59	940	2100
91,7	76,5	4,70	1510	4500
95,1	31,5	0,90	865	2800
95,6	30,3	—	440	1410
96,8	5,5	1,40	268	2300
97,3	3,2	—	250	2500
98,3	2,8	—	264	2120
Температура отверждения 110°				
0	100	26,60	220	—
12,4	100	23,15	270	230
24,4	100	20,10	304	630
27,9	100	19,20	420	—
39,5	100	16,10	340	1550
46,3	100	—	985	1800
62,8	100	—	835	6250
80,8	62,5	—	1430	1180
95,9	30,3	11,40	666	1000
—	—	—	—	—
—	—	7,20	1000	1140
96,6	7,4	8,00	850	—
98,5	6,1	—	—	1180
97,4	4,3	—	394	—

левом F_0 и последующих F_1 поколениях будут иметь вид

$$\begin{aligned} F_{0_A} &= [1-\alpha(1-y)]^2 \\ F_{0_B} &= [1-\beta_1(1-x)]^2[1-\beta_2(1-x)]^2 \\ F_{1_A} &= [1-\alpha(1-y)] \\ F_{1_B} &= [1-\beta_1(1-x)][1-\beta_2(1-x)]^2, \end{aligned}$$

где x, y — произвольные переменные, индекс А относится к эпоксидному звену, индекс В — к аминному. В соответствии с общим подходом моменты ММР (в терминах числа звеньев *) будут выражаться

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \int_0^W \frac{W(x, x)}{x} dx; \quad \lambda_1 = |W(x, y)|_{x,y=1} \\ \lambda_2 &= \left| \frac{\partial W(x, y)}{\partial x} \right|_{x,y=1} + \left| \frac{\partial W(x, y)}{\partial y} \right|_{x,y=1}, \\ \text{где } W(x, x) &= |W(x, y)|_{y=x}; \quad W(x, y) = \frac{2}{3}x[1-\alpha(1-U_B)]^2 + \\ &+ \frac{1}{3}y[1-\beta_1(1-U_A)]^2[1-\beta_2(1-U_A)]^2; \quad U_A = x[1-\alpha(1-U_B)]; \\ U_B &= y[1-\beta_1(1-U_A)][1-\beta_2(1-U_A)]^2 \end{aligned}$$

Коэффициенты $\frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3}$ в выражении для $W(x, y)$ появились из-за соответствующего мольного соотношения компонентов сополиконденсации диэпоксида и диамина. Для решения приведенных выражений необходимо установить связь между вероятностями β_1, β_2 и α , которые представляют собой относительные глубины превращения соответствующих функциональных групп, т. е.

$$\alpha = 1 - [\text{ЭГ}]/[\text{ЭГ}]_0, \quad \beta_1 = n_1/(A_{10}/2), \quad \beta_2 = n_2/(A_{10}/2),$$

где n_1 и n_2 — концентрации связей, образованных первичной и вторичной аминогруппами соответственно, A_{10} — исходная концентрация аминогрупп, причем в нашем случае $A_{10} = [\text{ЭГ}]_0$. Эта связь устанавливается из очевидных кинетических соотношений

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ЭГ}]}{dt} &= -[\text{ЭГ}](A_1 + \varepsilon A_2); \quad \frac{dA_1}{dt} = -2A_1[\text{ЭГ}]; \\ \frac{dA_2}{dt} &= A_1[\text{ЭГ}] - \varepsilon A_2[\text{ЭГ}], \end{aligned}$$

где ε — отношение констант скоростей реакций вторичного и первичного амина с эпоксигруппой; $[\text{ЭГ}]$, A_1 , A_2 — концентрации эпоксидных, первичных и вторичных аминогрупп соответственно. Отсюда

$$2\alpha = \beta_1 + \beta_2; \quad \alpha = \beta_1 + \frac{1}{2}(1-\beta_1) \frac{1-(1-\beta_1)^{(\varepsilon/2)-1}}{1-(\varepsilon/2)}.$$

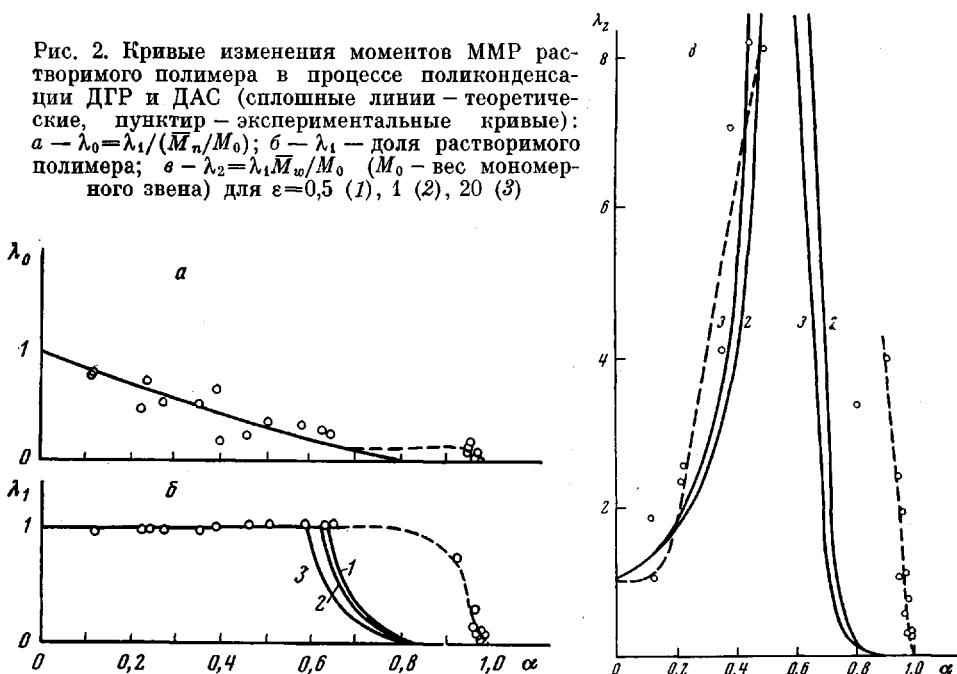
Условие гелеобразования в соответствии с общими положениями записывается как $\alpha_k(\beta_{1k} + 2\beta_{2k}) = 1$, где $\alpha_k, \beta_{1k}, \beta_{2k}$ — критические значения соответствующих величин.

Решение полученных уравнений возможно только в численном виде, поэтому теоретические кривые получены для определенных значений ε на

* Поскольку звено диамина практически имеет равный с диэпоксидом молекулярный вес (248 и 222 соответственно), то безразлично, как выражать средний молекулярный вес — в абсолютных величинах или в числе звеньев.

вычислительной машине БЭСМ-6 *. На рис. 2 приведены кривые изменения моментов распределения в процессе поликонденсации в предгелевой и послегелевой (золь-фракция) областях; здесь же нанесены экспериментальные точки. На основании эксперимента трудно сделать вывод о том, каково истинное значение величины ε : точность эксперимента ниже различий, возникающих из-за неодинаковой реакционной способности аминогрупп. Однако видно кардинальное различие в протекании процесса в

Рис. 2. Кривые изменения моментов ММР растворимого полимера в процессе поликонденсации ДГР и ДАС (сплошные линии – теоретические, пунктир – экспериментальные кривые):
 $a - \lambda_0 = \lambda_1 / (\bar{M}_n / M_0)$; $b - \lambda_1$ – доля растворимого полимера; $c - \lambda_2 = \lambda_1 \bar{M}_w / M_0$ (M_0 – вес мономерного звена) для $\varepsilon = 0,5$ (1), 1 (2), 20 (3)



последгелевой области. Значения моментов распределения (причем всех моментов λ_0 , λ_1 , λ_2) существенно отличаются от вычисленных.

В ряде работ [2] было показано, что большой по сравнению с расчетным выход золь-фракции связан с интенсивным протеканием реакции циклизации. Сопоставление функциональности полимера (содержание эпоксидных групп) с его среднечисленным молекулярным весом (рис. 3) показывает, что в золь-фракции макромолекулы циклизованы, однако значение степени циклизации не настолько велико, чтобы объяснить существенное отклонение значений моментов ММР от расчетных. Это отклонение может быть связано с относительным понижением реакционной способности больших макромолекул в реакциях друг с другом, т. е. межмолекулярных реакций. Если учесть, что большие и сложные макромолекулы релаксируют достаточно медленно, особенно при наличии внутримолекулярных спивок, легко представить себе, что реакционноспособные группы, находящиеся во внутренней сфере макромолекулы, менее доступны для реакции с группами, принадлежащими другой макромолекуле. Если это так, то реакционная способность макромолекулы не будет пропорциональна ее размеру, как это следует из обычных статистических представлений. Следовательно, глубина реакции будет увеличиваться не за счет межмолекулярных реакций, а за счет внутримолекулярных, протекающих в достаточно больших и сложных макромолекулах. Вместе с тем это означает, что расход не слишком больших макромолекул будет достаточно

* Авторы благодарят З. Б. Майофис за помощь в проведении расчетов на БЭСМ-6.

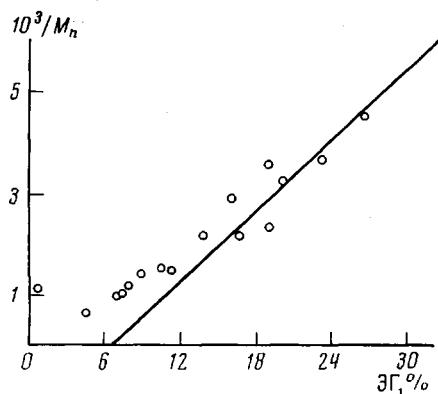


Рис. 3. Зависимость \bar{M}_n растворимого полимера от его функциональности; теоретическая прямая рассчитана по уравнению $\frac{10^3}{\bar{M}_n} = \frac{\text{ЭГ}, \%}{4,3} - \frac{10^3}{3M_0}$; точки — экспериментальные данные

ческими законами. Важнейший период формирования сетки — период после точки гелеобразования — характеризуется иными закономерностями. Этот вывод следует из анализа золь-фракции. Таким образом, подтверждается важность исследования золь-фракции для суждений о структуре и закономерностях формирования сетчатых полимеров.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 529, 535, 1964.
3. Л. И. Кузуб, Диссертация, 1975.
4. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
6. K. E. van Holde, R. L. Baldwin, J. Phys. Chem. 62, 734, 1958.
7. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Trans. Faraday Soc., 60, 604, 1964.

замедлен, так что все моменты распределения в золь-фракции будут завышены. Наконец, увеличение плотности звеньев в сильно зациклизованных макромолекулах должно существенно увеличивать процесс циклизации. Таким образом, может наблюдаться своеобразный автокатализ: циклизация увеличивает плотность полимерного клубка и тем самым увеличивает скорость циклизации. Это еще в большей степени должно тормозить межмолекулярную реакцию поликонденсации.

Следует подчеркнуть, что, как видно из приведенных результатов, согласие теории с экспериментом, наблюдающееся в предгелевой период, вовсе не означает, что процесс образования трехмерной структуры протекает в соответствии со статисти-