

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 3

1978

УДК 541.64:536.58

О СВЯЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ
СЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ИХ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ

Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.

С использованием принципа аддитивности рассчитаны инкременты температуры стеклования для ряда сетчатых эпоксидных и аминных фрагментов цепи. Показано, что температура стеклования однозначно определяется химической структурой полимера.

Задача установления связи между химическим строением и физико-механическими свойствами полимеров стимулирует поиски корреляционных соотношений между отдельными свойствами и деталями строения. В частности предложены различные соотношения для расчета температуры стеклования T_c линейных полимеров, исходя из химического строения повторяющихся звеньев и предположения об аддитивности их вклада в величину T_c [1, 2]. Беккер [3], используя принцип аддитивности, предложил формулу для расчета T_c спицовых полимеров разнообразного строения

$$T_c = \frac{\sum a_i n_i T_i + KP}{\sum a_i n_i}, \quad (1)$$

где T_i — инкремент T_c данной структурной единицы, пропорциональный величине энергии когезии соответствующего гомополимера; a_i — число таких структурных единиц; n_i — число атомов, которое данная структурная единица вносит в основную цепь полимера; P — число узлов; K — константа, характеризующая вклад узла сетки в T_c . Для трехфункционального узла $K=890^\circ\text{K}$ независимо от его химической природы.

Теоретической базы это уравнение не имеет. Поэтому применимость его должна быть обоснована экспериментально. Цель настоящего исследования — проверка применимости уравнения Беккера для расчета T_c сетчатых эпоксидных полимеров разного химического строения и вычисление инкрементов групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера.

При постановке данного исследования особое внимание было обращено на характеристику чистоты исходных мономерных систем и полноту процесса отверждения, поскольку отсутствие точной информации по этим параметрам не дает возможности адекватно изобразить химическую структуру отверженного полимера, что является одним из основных источников ошибок при определении инкрементов T_c полимеров.

Исходные мономеры и отвердители очищали перекристаллизацией или перегонкой. Характеристика исходных веществ приведена в табл. 1. Полнота реакции отверждения, которую контролировали методами калориметрии и химического анализа, составляла 97–98%. T_c определяли методом объемной дилатометрии. Образцы представляли собой цилиндры размером $4,5 \times 50 \text{ mm}$, скорость подъема температуры — $1 \text{ град}/\text{мин}$. При расчете принимали, что полнота отверждения составляет 100%.

Таблица 1

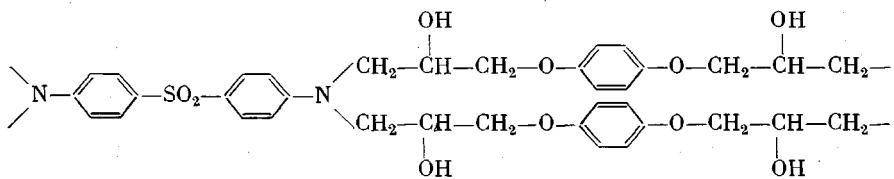
Характеристика исходных соединений

Название соединений	Эпоксидное число	Т. пл., °С	
		эксперимент	лит. данные
Диглицидиловый эфир гидрохинона (ДГГ)	37,0	117–119	118–119 [4]
» резорцина (ДГР)	37,7	40–42	—
» пирокатехина (ДГП)	36,2	38–40	—
» фталевой кислоты (ДГФК)	25,8		
μ-Фенилендиамин (ФДА)	—	62–64	63–64 [5]
2,6-Диаминопиридин (ДАП)	—	120	—
4,4'-Диаминодифенилсульфон (4,4'-ДАДФС)	—	173–175	—
3,3'-Диаминодифенилсульфон (3,3'-ДАДФС)	—	160–162	—
4,4'-Диаминодифенилметан (ДАДФМ)	—	89–90	90 [4]
Резорцин	—	110	110,5 [4]
Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДГДЭК)	38,2	120 */0,15 tor	—
1,5-Пентандиамин (ПДА)	—	178 *	—
Фенилглицидиловый эфир (ФГЭ)	—	135 */28 tor	135 */28 tor [6]

* Т. кип., °С.

Эпоксидные полимеры представляют собой сополимерные системы, поэтому нахождение инкрементов, исходя из гомополимера, невозможно. Для расчета вклада структур в величину T_c можно использовать изомерные соединения, инкременты которых в соответствии с формулой (1) должны быть одинаковыми, но различны величины n . Таким образом, из сопоставления T_c полимеров, отличающихся только длиной главной цепи, должна следовать и проверка выполнимости формулы Беккера, и нахождение соответствующих инкрементов.

В качестве примера в работе приведена схема расчета T_c полимеров на основе диглицидиловых эфиров диоксibenзолов (гидрохинона, резорцина и пирокатехина) и 4,4'-диаминодифенилсульфона. Структура повторяющегося звена макромолекулы имеет вид



В соответствии с общим подходом инкременты различных эпоксидных звеньев можно выразить друг через друга, например,

$$T_{\text{ДГГ}} = T_{\text{ДГР}} + T_B; \quad T_{\text{ДГП}} = T_{\text{ДГР}} - T_B,$$

где T_B — инкремент одной связи бензольного кольца. В этом случае формулу (1) следует модифицировать следующим образом:

$$T_c = \frac{a_3 [T_{\text{ДГР}} + T_B (n_3 - n_{\text{ДГР}})] + a_A T_A + 2K}{a_3 n_3 + a_A n_A},$$

где $T_{\text{ДГР}}$ и T_A — инкременты эпоксидного и аминного фрагмента, n_3 и n_A — число атомов, вносимое эпоксидным и аминным фрагментами в основную цепь полимера, $n_{\text{ДГР}}$ — то же для ДГР, a_3 и a_A — концентрации эпоксидного и аминного мономеров.

Таблица 2

Температура стеклования эпоксидных полимеров на основе диглицидиловых эфиров изомерных диоксибензолов и ароматических диаминов

Эпоксид- ный мономер	T _c , °К									
	4,4'-ДАДФС		3,3'-ДАДФС		4,4'-ДАДФМ		m-ФДА		ДАП	
	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет
ДГГ	435	434	423	429	408	404	390	394	418	418
ДГР	429	429	418	424	396	398	383	386	413	411
ДГП	423	424	403	418	393	391	388	376	393	404

Таблица 3

Зависимость температуры стеклования эпоксидных полимеров на основе диглицидиловых эфиров диоксибензолов α_3 и диэтиленгликоля α_D и диаминопиридина от состава

α_3	α_D	T _c , °К			
		ДГГ		ДГР	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
2,0	0,0	418	418	408	411
1,8	0,2	403	404	398	397
1,6	0,4	392	388	383	382
1,4	0,6	373	374	363	367
1,2	0,8	363	360	343	353
1,0	1,0	353	345	338	340
0,0	2,0	277	277	277	277

Если выразить инкремент амина через групповые инкременты

$$T_A = 8T_B + T_{SO_2},$$

то получим после соответствующих преобразований

$$T_c = T_B + \frac{2T_{DGR} + T_{SO_2} - 25T_B + 2K}{2n_3 + 11} \quad (2)$$

График зависимости экспериментальных значений T_c от $1/(2n_3 + 11)$ для исследованных систем представлен на рис. 1. Из величины тангенса угла наклона прямой и исходя из значения $T_{SO_2} = 1200$ [3] получаем: $T_{DGR} = 3560$; $T_A = 5280$; $T_{DGG} = 4070$; $T_{DGP} = 3050$ °К. Отсекаемый на оси ординат отрезок, равный 510, соответствует значению инкремента для связи бензольного кольца [3]. На основании полученных инкрементов рассчитаны соответствующие значения T_c , приведенные в табл. 2.

Формула (1) дает возможность рассчитать T_c для сложных систем, состоящих из нескольких эпоксидных и аминных компонентов. В табл. 3 приведены экспериментальные и расчетные значения T_c . Расчет проводится по модифицированной формуле (1)

$$T_c = \frac{a_3 T_3 + a_A T_A + a_D T_D + 2K}{a_3 n_3 + a_A n_A + a_D n_D}, \quad (3)$$

где T_D — инкремент вводимого сомономера, a_D — его концентрация, n_D — число атомов, вносимое сомономером в основную цепь. Все концентрации отнесены к 1 молю отвердителя.

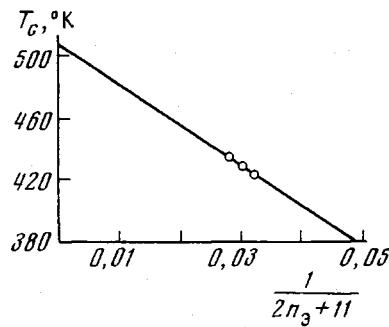


Рис. 1

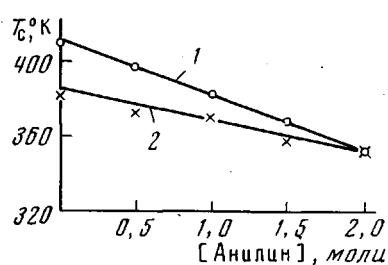


Рис. 2

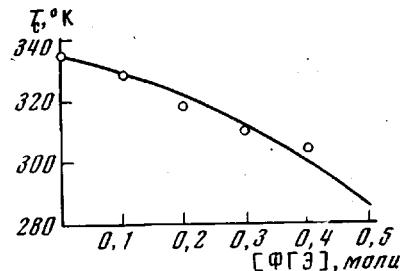


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость T_c полимеров от их строения в координатах уравнения (2)

Рис. 2. Зависимость T_c сетчатого полимера от содержания анилиновых звеньев:
1 – композиция ДГР – ДАП – анилин; 2 – композиция ДГР – ФДА – анилин;
сплошные линии – расчет, точки – эксперимент

Рис. 3. Зависимость T_c композиции ДГР – ФГЭ – ПДА от содержания ФГЭ;
сплошная линия – расчет, точки – эксперимент

Для системы эпоксисоединение – лактон – амин показано [7], что лактон, полимеризуясь на аминогруппах полимера, входит в цепь, не уменьшая концентрации функциональных групп реагентов. Поэтому в этом случае применима формула (3) (табл. 4).

Введение удлинителей цепи, таких как резорцин или анилин, приводит к изменению T_c системы. В этом случае формулу (1) можно модифицировать так, чтобы учесть добавку модификатора.

Таблица 4

Зависимость T_c композиции: ДГР (α_ϑ) +
+ ϵ -капролактон (α_λ) + ДАП от концентрации лактона

α_λ	T_c , °К		α_λ	c , °К	
	экспери- мент	расчет		экспери- мент	расчет
0,00	413	414	0,83	388	377
0,26	393	400	1,25	383	364
0,44	392	392			

В случае резорцина между компонентами системы (при эквифункциональном составе) выполняется соотношение

$$[\mathcal{E}] = [P] + \frac{1}{2} [A],$$

где $[\mathcal{E}]$, $[P]$, $[A]$ – концентрация эпоксидных, резорциновых и аминных фрагментов системы. Следовательно,

$$[\mathcal{E}]/[P] = x > 1$$

Таблица 5
Зависимость T_c композиции ДЭФК – резорцин (α_p) —
ДАП от состава

α_A	α_p	$T_c, ^\circ K$	
		эксперимент	расчет
1,00	0,00	393	408
0,75	0,5	378	390
0,50	1,0	358	373

Таблица 6
Значения инкрементов для различных групп

Наименование	n_i	$T_i, ^\circ K$	Наименование	n_i	$T_i, ^\circ K$
ДГГ	12	4070	4,4-Диаминодифенил-	11	4360
ДГР	11	3560	сульфид	11	5280
ДГП	10	3050	4,4'-ДАДФС	9	4260
ДГДЭК	13	2300	3,3'-ДАДФС	7	1515
ДГФК	11	3920	ε-Капролактон	7	875
Диглициловый эфир дифенилолпропана	17	6340	ПДА	1	680
ДАП	5	2220	Анилин	5	1530
ДАДФМ	11	4255	ФДА	5	-530
			ФГЭ		

Выражения для концентрации резорцина и эпоксида следующие:

$$[P] = \frac{1}{x-1}; \quad [\varnothing] = \frac{x}{x-1}$$

Подставляя эти выражения в формулу (1), получим

$$T_c = \frac{2 \left[T_o \frac{x}{x-1} + T_p \frac{1}{x-1} \right] + T_A + 2K}{n_A + 2 \left[n_o \frac{1}{x-1} + n_p \frac{1}{x-1} \right]},$$

O

где T_p — инкремент группы $O-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{C}-$, n_p — число атомов, вносимое этой группой в основную цепь. Данные по T_c этой системы приведены в табл. 5.

В случае применения анилина в качестве удлинителя цепи формула (1) имеет вид

$$T_c = \frac{T_A a_A + T_{AH} a_{AH} + T_o (2a_A + a_{AH}) + 2Ka_A}{11(2a_A + a_{AH}) + 5a_A + a_{AH}}$$

Расчетные и экспериментальные данные по T_c соответствующих систем приведены на рис. 2.

На рис. 3 показано, как меняется T_c системы, густота сетки которой регулируется монофункциональным мономером, а именно, фенилглициловым эфиром. В этом случае

$$T_c = \frac{4T_o(1-a_o) + 2T_o a_o + T_A a_A + 2K}{a_A n_A + 2a_o n_o},$$

где T_o — инкремент обрывателя цепи.

Вычисленные на основании исследования зависимости T_c от состава различных композиций инкременты температур стеклования для эпоксидных и аминных фрагментов полимерной цепи представлены в табл. 6.

Таким образом, сопоставление расчетных и экспериментальных температур стеклования показывает совпадение не менее, чем на 5%, в основном ошибка составляет 0,5–1 %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае эпоксидных полимеров химическая структура однозначно определяет такой важный параметр, как температура стеклования.

Отделение института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 2067, 1976.
2. Д. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
3. R. Becker, Plaste und Kautschuk, 20, 809, 1973; 22, 790, 1975.
4. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
5. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1955.
6. Beilstein, J. Organ. Chem., 1, 17, 50.
7. Г. А. Эстрина, С. П. Даутян, Б. А. Розенберг, Материалы конференции по модификации, структуре и свойствам эпоксидных соединений, Казань, 1976.

ON THE RELATION BETWEEN THE GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF NETWORK EPOXIDE POLYMERS AND THEIR CHEMICAL STRUCTURE

Ponomareva T. I., Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

Summary

The glass-transition temperature increments has been calculated for some network epoxide and amine chain fragments with the use of the additivity principle. It has been found to be unambiguously defined by the chemical structure of polymer.
