

ции. Структура образующегося полимера в свою очередь может оказывать влияние на кинетику и термодинамику процесса полимеризации как за счет изменения реакционной способности альдегидных групп, так и за счет уменьшения концентрации кинетически активных групп вследствие их иммобилизации в сетчатом полимере. Вполне вероятно, что этими факторами частично обусловлены более низкие по сравнению с формальдегидом константа роста цепи и теплота полимеризации глиоксала.

Авторы выражают благодарность Ю. Б. Калмыкову за получение микрографий и дифрактограмм полиглиоксала.

Отделение института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.
2. Энциклопедия полимеров. т. I, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 691.
3. С. Harris, Р. Тетте, Бер., 40, 165, 1907.
4. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
5. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A14, 2115, 1972.
6. D. P. Kiryukhin, J. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, Европ. Polushag J., 10, 309, 1974.
7. В. П. Рошупкин, Т. К. Гончаров, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 222, 396, 1975.
8. Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров, А. Н. Дремин, В. П. Рошупкин, Высокомолек. соед., A16, 969, 1974; В. П. Рошупкин, Ю. Н. Смирнов, Т. К. Гончаров, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 1152, 1974.

УДК 541(64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артеменко С. А.,
Берлин Ал. Ал.

При анализе кинетики реакций в густосшитых сетчатых полимерах следует иметь в виду; во-первых, возможные диффузионные трудности, особенно после перехода системы через точку стеклования; во-вторых, фактически полное отсутствие трансляционной диффузии макромолекул и реакционных групп, «пришитых» к корпусу полимера (топологические трудности).

Теоретический анализ реакций образования сетчатых полимеров с помощью статистической модели [1], а также аналитическое решение кинетических уравнений бимолекулярных реакций в отсутствие трансляционной диффузии [2] приводят к следующим выводам.

1. При стехиометрическом соотношении компонентов в системе присутствуют до 7% непрореагировавших реакционных групп (предельная степень конверсии составляет 93%). Полная конверсия достигается при 20%-ном избытке одного из компонентов.

2. При стехиометрическом соотношении реагентов и небольших отклонениях от него происходит падение константы скорости по ходу реакции, особенно на глубоких стадиях. При большом избытке одного из реагентов, когда в окрестности реакционной группы одного типа находится значительное число групп другого типа, константа скорости остается практически постоянной.

Данные по определению конверсии эпоксидных групп на больших глубинах превращения (~80%) для густосшитых сетчатых полимеров отсутствуют.

Для экспериментальной проверки полученных выводов мы провели исследование кинетики полиприсоединения диэпоксидов к ароматическим

диаминам. Механизм этих реакций достаточно сложен (участие образующихся гидроксильных групп в катализе присоединения, наличие большого числа различного типа водородных связей и пр.). Тем не менее было показано, что в таких процессах при исследованных температурах побочные реакции практически не протекают [3].

Для исследования мы выбрали реакцию диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) с метафенилендиамином (МФДА) в блоке и в циклогексаноне; реакцию диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭД) с МФДА, а также модельную реакцию того же амина с фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ), где образуются низкомолекулярные продукты присоедине-

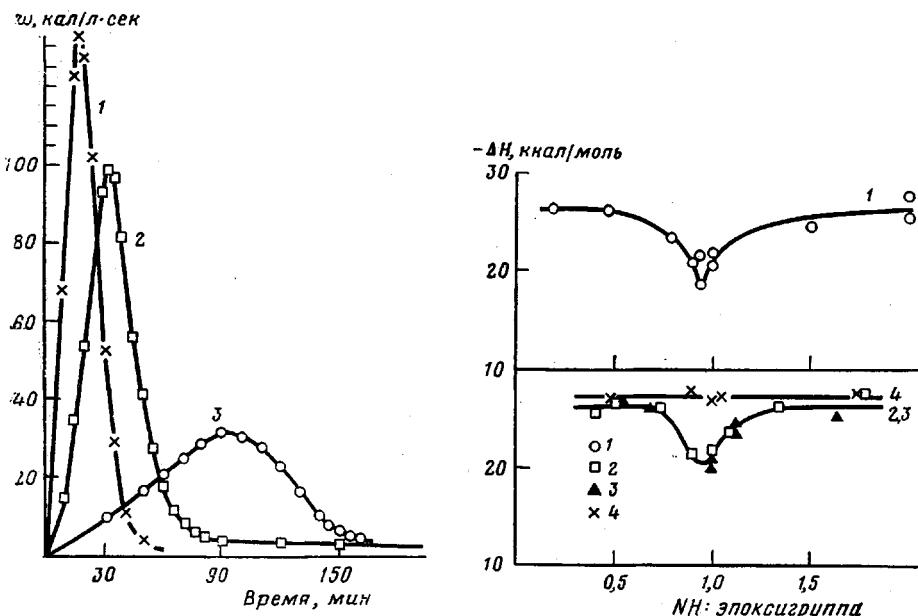


Рис. 1. Кинетические кривые реакции ДГЭР и МФДА ($\text{NH} : \text{эпоксигруппа} = 1 : 1$) при 90° (1), 80° (2) и 60° (3)

Рис. 2. Зависимость предельной глубины превращения (энталпии реакции) от соотношения $\text{NH} : \text{эпоксигруппа}$:

1 — ДГЭД+МФДА; 80°; 2, 3 — ДГЭР+МФДА (2 — блок, 60°, 3 — раствор в циклогексаноне, 90°); 4 — ФГЭ+МФДА, 90°

ния. Кинетику реакций изучали калориметрическим или спектральным методами (ИК-спектры в области валентных колебаний эпоксидного кольца). Предварительно калориметрически было показано, что в системах циклогексанон — МФДА и циклогексанон — ДГЭР в условиях эксперимента реакции между компонентами не происходит.

На рис. 1 приведены типичные кривые скорости тепловыделений для разных температур при соотношении компонентов МФДА и ДГЭР в исходной смеси, равном единице. На основании таких кривых были вычислены предельные интегральные теплоты реакции ДГЭР+МФДА и ДГЭД+МФДА. Полученные результаты представлены на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для реакции ФГЭ и МФДА. Из рисунка очевидна предсказанная особенность образования трехмерного сетчатого полимера — понижение выхода (теплового эффекта) при стехиометрическом составе исходной смеси, «запределивание» реакции. Для того, чтобы доказать существование топологически предельного выхода, реакцию ДГЭР и МФДА проводили при различных температурах и при ступенчатом повышении температуры. Концентрацию непрореаги-

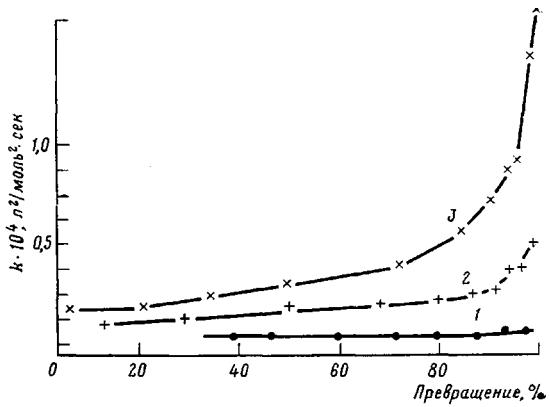


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости модельной реакции ФГЭ + МФДА при 90° от глубины превращения для соотношения NH : эпоксидгруппа: 1 - 0,5; 2 - 0,84; 3 - 1,04

ровавших эпоксидных групп измеряли ИК-спектроскопическим методом (полоса 907 см^{-1} , спектрофотометр UR-20). В качестве внутренних стандартов были выбраны: 1) полоса колебания ароматической группы СН бензольного кольца (696 см^{-1}), 2) полоса колебания группы $\text{C}=\text{N}$ (2130 см^{-1}) красной кровянной соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, взятой в определенной концентрации. Было показано, что красная кровянная соль при 20 – 30° не вступает в реакцию с амином. Спектр смеси $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с МФДА не меняется в течение недели. Кроме того, была проведена двойная градуировка базовой линии в зависимости от исходного соотношения реагентов и по эпоксидному компоненту. Все измерения проводили в таблетках с КВг. Результаты измерений, приведенные в таблице, подтверждают существование топологически предельного выхода.

Зависимость концентрации непрореагировавших эпоксидных групп от температуры

T, °C	Количество непрореагировавших эпоксидных групп, %		
	по ΔH	по ИК-спектрам	
		прямое отверждение	ступенчатое отверждение
50–60	16	17	16
80	13	14	12
100–110	12,6	13	—
120–140	8,5–10	10	9,5
240	—	—	9,5

Принято считать, что основным процессом в реакциях эпоксидов с ароматическими диаминами является присоединение эпоксидной группы к амину, катализируемое гидроксильной группой, образующейся в ходе реакции (автокатализ). В этом случае скорость реакции описывается приближенным уравнением

$$w = k[\mathcal{E}][A][\text{OH}],$$

где $[\mathcal{E}]$, $[A]$, $[\text{OH}]$ – текущие концентрации эпоксида, амина, гидроксильных групп соответственно.

На самом деле реакция гораздо сложнее, и можно ожидать зависимости эффективной константы скорости k от глубины реакции, соотношения реагентов и пр. Однако, согласно представлениям о роли водородных свя-

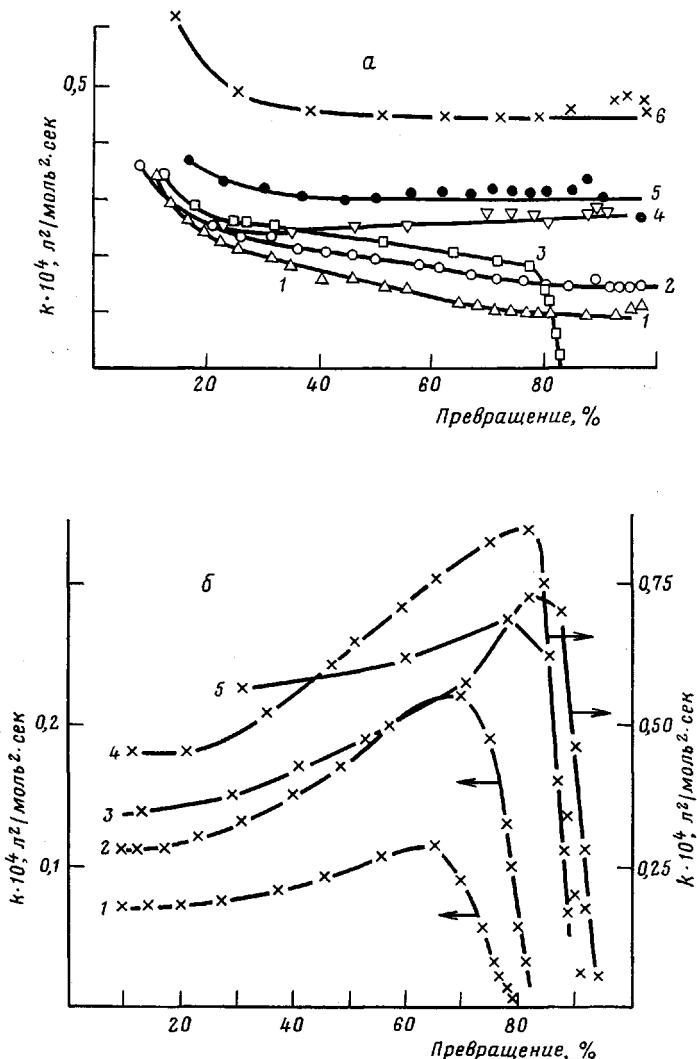


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости реакции ДГЭР + МФДА

a — при 90° в циклогексаноне (2 моль/л) при соотношении NH: эпоксигруппа: 1 — 0,44; 2 — 0,72; 3 — 1,0; 4 — 0,90; 5 — 1,35; 6 — 1,75;
b — при соотношении NH : эпоксигруппа = 1 : 1 и температуре:
 1 — 50, 2 — 60, 3 — 80, 4 — 90, 5 — 100°

зей и различных комплексов исходных, конечных и промежуточных продуктов [4], такие зависимости не должны иметь критического характера (резкое изменение константы при некоторой глубине превращения ($\alpha \neq 0$ и 100 %)).

Действительно, на модельных соединениях (рис. 3) и при нестехиометрических соотношениях NH: эпоксигруппа (рис. 4) мы наблюдали некоторое, достаточно плавное, изменение эффективной константы k . Наличие топологических трудностей должно привести к резкому уменьшению константы скорости при определенной глубине превращения. Именно такой характер кривой виден из рис. 4 для стехиометрического соотношения реакционных групп.

Результаты по влиянию температуры на характер зависимости эффективной константы скорости от глубины превращения приведены на рис. 4, б, из которого видно, что уменьшение константы скорости с ростом

температуры начинается на различных глубинах превращения, т. е. реакция на глубоких стадиях становится диффузионно-контролируемой.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что некоторые активные группы не могут встретиться друг с другом даже и через бесконечное время (если не учитывать разрывов химических связей, так называемую химическую релаксацию). Существенно кроме того то, что в реальном сетчатом материале есть спектр времен релаксации, в котором при данной температуре и глубине есть достаточно большие времена, сравнимые с временами реакции, что и приводит к характерным для твердофазных реакций явлениям «запределивания» и «ступенчатой» кинетики. Конечный же предел превращения при достаточно высоких температурах и временах реакции определяется топологическими причинами.

Институт
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, Ал. Ал. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
2. Ал. Ал. Берлин, В. Г. Ошмян, Высокомолек. соед., A18, 2282, 1976.
3. Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, А. Н. Зеленецкий, Л. А. Плохозкая, Г. В. Ракова, В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1956.
4. S. Searles, M. Tamres, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3704, 1951; S. Searles, M. Tamres, E. R. Lippincott, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2775, 1953; J. F. Harrod, J. Polymer Sci., A1, 385, 1963.