

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 10

1979

УДК 541.64:542.954

ИЗУЧЕНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОДИЕНДИГИДРАЗИДОВ
ЭПОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кочетов Д. П., Грищенко Ф. Р., Грищенко В. К.,
Спирин Ю. Л.

Исследована кинетика взаимодействия олигоизопренов, содержащих концевые гидразидные группы с диглицидиловым эфиром дифенилолпропана, и изучено гелеобразование в этой системе. На основании положений вероятностного метода получены уравнения гель-точки и средневесовой молекулярной массы для случая парных зависимых групп; показано, что совместное применение полученных зависимостей с кинетическими уравнениями позволяет определить соотношение констант последовательно-параллельных реакций. Определены константы скоростей элементарных реакций этого сложного процесса, а также показано соответствие вычисленного положения гель-точки опытным данным.

Ранее нами сообщалось, что при отверждении олигодиендиgidразидов эпоксидными соединениями можно в достаточно мягких условиях получать эластичные спицовые полимеры, которые могут найти применение в различных областях техники [1, 2]. Для регулирования процесса отверждения и свойств получаемых полимеров необходимо знание кинетических закономерностей реакций, лежащих в основе этого процесса. В связи с этим представляло интерес определить кинетические параметры реакций сополиприсоединения олигодиендиgidразидов и диэпоксидов и выявить их взаимосвязь с гелеобразованием в системе.

В качестве объектов изучения были использованы олигоизопрендигидразиды среднечисленной ММ 2100 (ОИГ-2100) и 4000 (ОИГ-4000) и диглицидиловый эфир 4,4'-диоксидифенилпропана (бисфенола «А») (ДГЭБА), который является составной частью большинства промышленных эпоксидных смол.

Олигоизопрендигидразиды синтезировали радикальной олигомеризацией изопрена с использованием в качестве инициатора азо-бис-изобутиргидразида при 95° в течение 15 час. по методике [3]. Содержание гидразидных групп в ОИГ-2100 5,65%, а в ОИГ-4000 2,96%. Среднечисленная функциональность, рассчитанная по величине ММ олигомеров и содержанию в них гидразидных групп, равна 2,00. Средневесовую функциональность олигоизопрендигидразидов не определяли, так как в настоящее время еще нет методики определения их по типам функциональности. Однако следует отметить, что в олигодиенах подобного типа содержание бифункциональных молекул довольно высоко и приближается к 100% [4].

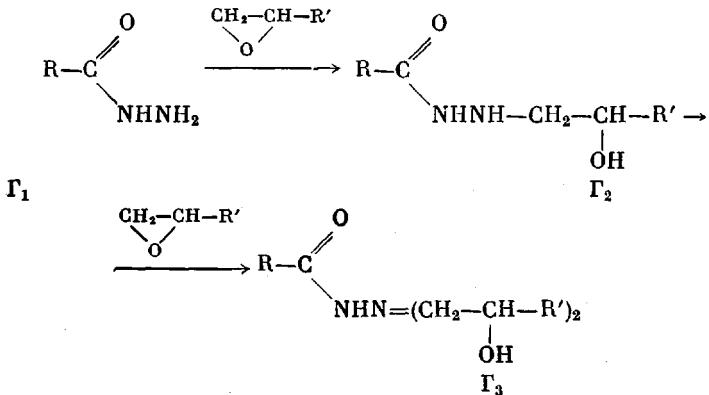
ДГЭБА выделяли вакуумной разгонкой технической смолы ЭД-20, отбирали фракцию с т. кип. 272–275° (1 тор). ДГЭБА представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 43–45°, содержание эпоксидных групп 25,2%, $M_n=350$ (теоретически 25,2% и 342 соответственно). Результаты анализа, а также кристалличность и узкий температурный интервал плавления позволяют считать полученный ДГЭБА индивидуальным веществом.

Содержание гидразидных групп в ОИГ определяли ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине [5], эпоксидные группы – гидрохлорированием в ацетоне и в пиридине. Среднечисленную ММ олигомеров определяли методом ИТЭК в бензole [6], точность метода ±5%.

Кинетику реакций изучали калориметрическим методом. Определение гель-точки в системе осуществляли вискозиметрическим методом в ячейках типа Хепплера, которые располагали в одном термостатирующем блоке с калориметром. Специальными опытами было установлено соответствие вискозиметрических данных появлению

гель-фракции. Разница в определении гель-точки при эквивалентных соотношениях в параллельных опытах не превышала 0,3% ее абсолютного значения, при неэквивалентных – до 0,4%.

Основные кинетические закономерности реакции гидразидной группы с эпоксидными изучены нами ранее на модельной системе ацетгидразид – фенилглицидиловый эфир [7]. Было найдено, что при 90–110° из трех подвижных атомов водорода гидразида в реакцию вступают только два по схеме



Реакция протекает через образование активных комплексов эпоксидной группы (\mathcal{E}) с протонодонорными соединениями, в качестве которых в данной системе могут выступать образующиеся по ходу процесса вторичные гидроксилы (C) или сами гидразидные группы (α -водород), а затем уже эти комплексы реагируют со свободными гидразидными группами. Основную роль, таким образом, в этом сложном процессе играют следующие реакции:



Из кинетических данных для этого процесса можно определить эффективные константы первого присоединения Γ_1 к \mathcal{E} по уравнениям

$$k_1' = \frac{W_0}{[\Gamma_1]_0^2 [\mathcal{E}]_0} \quad (I)$$

$$k_3' = \frac{W/W_0 - (1-p_1)[\mathcal{E}]/[\mathcal{E}]_0}{(1-p_1)p_1[\mathcal{E}]/[\mathcal{E}]_0} k_1' \quad (II)$$

где $k_1' = K_1 k_1$ и $k_3' = K_2 k_3$.

Эти формулы получены при условии, что равновесная концентрация комплексов устанавливается очень быстро. Уравнение (II) применимо для начальной стадии процесса, когда реакциями (3) и (6) можно пренебречь. При условии, что p_1 – превращение исходных гидразидных групп Γ_1 , $[\Gamma_1] = [\Gamma_1]_0 (1-p_1)$, а $[C] = [\Gamma_1]_0 p_1$.

Определение констант k_2' и k_1' представляет гораздо более сложную задачу. Если, как и в работе [8], считать, что $k_2'/k_1'=k_1'/k_3'=\gamma$, то и в этом случае величину γ из кинетических данных можно определить только при проведении реакций в растворе спирта, когда изменение концентрации гидроксильных групп незначительно.

Для сходного случая сополимеризации эпоксидов с аминами было показано, что величину γ можно найти при совместном использовании кинетических зависимостей и уравнения гелеобразования [9, 10]. Существует несколько подходов получения уравнений гель-точки; авторами работы [9] были использованы положения теории каскадных процессов, мы в своем выводе воспользовались предложенным недавно простым вероятностным методом [11]. Для определения гель-точки по методу [11] непосредственно вычисляется зависимость \bar{M}_w от степени превращения p и определяются условия p_{cr} , когда $\bar{M}_w \rightarrow \infty$. Вывод уравнения \bar{M}_w от p заключается в вычислении математического ожидания массы, присоединенной к произвольно выбранной группе, которое складывается из ожидаемых масс в направлениях «внутрь» и «из» молекулы.

Для двух последовательно-параллельных реакций суммарное превращение групп Γ можно определить как

$$p_\Gamma = p = (p_1 + p_2)/2, \quad (III)$$

где $p_1 = ([\Gamma_1]_0 - [\Gamma_1]) / [\Gamma_1]_0$; $p_2 = ([\Gamma_1]_0 - [\Gamma_1] - [\Gamma_2]) / ([\Gamma_1]_0 - [\Gamma_1])$ — удельные превращения групп. Превращение эпоксидных групп p_Θ связано с p следующим соотношением:

$$rp = p_\Theta, \quad (IV)$$

где $r = 2[\Gamma_1]_0 / [\Theta]_0$ — соотношение эквивалентов.

Для произвольно выбранной группы типа Γ ожидаемая молекулярная масса, присоединенная к данной группе в направлении из молекулы, будет равна нулю, если эта группа не прореагировала, если же она прореагировала, то равна ожидаемой массе, присоединенной к группе Θ , но уже в направлении внутрь молекулы. Для групп Γ_1 и Γ_2 соответственно

$$E(w_{\Gamma_1}^{in}) = p_1 E(w_{\Theta}^B) + (1-p_1)0 \quad (V)$$

$$E(w_{\Gamma_2}^{in}) = p_2 E(w_{\Theta}^A) + (1-p_2)0 \quad (VI)$$

Ожидаемая масса, присоединенная к группе Θ в направлении внутрь молекулы, в свою очередь складывается из молекулярной массы эпоксидного соединения M_Θ и математического ожидания массы, присоединенной ко второй группе Θ , но уже в направлении из молекулы

$$E(w_{\Theta}^B) = M_\Theta + E(w_{\Theta}^{in}) \quad (VII)$$

Уравнение $E(w_{\Theta}^{in})$ с учетом (IV) получается так же, как (V) и (VI)

$$E(w_{\Theta}^{in}) = rp E(w_{\Gamma_1}^B) \quad (VIII)$$

В уравнении (8) в правой части стоит не среднее значение по группам Γ_1 и Γ_2 , а $E(w_{\Gamma_1}^B)$. Такую замену мы вправе сделать ввиду симметрии системы, а кроме того, реакция зависимой группы Γ_2 предусматривается следующим уравнением:

$$E(w_{\Gamma_1}^B) = M_\Gamma + E(w_{\Gamma_2}^{in}) + E(w_{\Gamma_1}^{in}) + p_1 E(w_{\Gamma_1}^{in}), \quad (IX)$$

где M_Γ — молекулярная масса дигидразида, а коэффициент p_1 определяет вероятность существования в данной молекуле второй замещенной гидразидной группы.

Так как в рассматриваемой системе мы можем выбрать как группу типа Γ , так и Θ с вероятностью, равной весовой доле молекул данного типа в смеси v , то \bar{M}_w будет определяться как сумма математических ожиданий масс, присоединенных к группам каждого типа, умноженных на вероятность выбора этого типа групп

$$\bar{M}_w = v_\Gamma E(w_\Gamma) + v_\Theta E(w_\Theta) = v_\Gamma [E(w_{\Gamma_1}^B) + E(w_{\Gamma_2}^{in})] + v_\Theta [E(w_{\Theta}^A) + E(w_{\Theta}^{in})] \quad (X)$$

Подстановкой корней системы (5)–(9) в уравнение (X) получается аналитическая зависимость \bar{M}_w от удельных и суммарного превращений. Для системы линейных уравнений решение получается как обычно

$$E(w)_i = \Delta_i / \Delta \quad (\text{XI})$$

$\bar{M}_w \rightarrow \infty$, если все слагаемые, или хотя бы один из них стремятся к бесконечности. Это эквивалентно равенству нулю главного определителя системы Δ . Вычислив его и приравняв нулю полученное выражение, находим условие гелеобразования

$$1 - rp(2p + p_2) = 0 \quad (\text{XII})$$

Анализ уравнения (XII) показывает, что в зависимости от активности исходных и замещенных групп положение гель-точки может отклоняться как в большую, так и в меньшую сторону от критического превращения, предсказываемого для случайного сшивания

$$1 - rp^2(f-1) = 0 \quad (\text{XIII})$$

В частности, при $r=1$, т. е. при эквивалентном соотношении реагентов, если активность Γ_2 много выше активности Γ_1 , в системе практически не будет однозамещенных гидразидных групп, а $p_{kp}=0,5$. И наоборот, если Γ_1 много активнее Γ_2 , когда сначала образуются только однозамещенные гидразидные группы, а лишь после этого идет сшивание, $p_{kp}=0,641$. Расчет для случайного сшивания дает $p_{kp}=0,577$. В зависимости от активности групп может различаться и критическое значение $r>1$, т. е. величина предельного избытка гидразида. Оно изменяется в пределах от 2 до ∞ , по уравнению (XIII) $r_{kp}=(f-1)=3$. При избытке эпоксидного компонента критическое значение $r<1$ во всех случаях имеет одно и то же значение $r=1/(f-1)=1/3$.

По экспериментальному положению гель-точки, используя уравнения (III) и (XII), можно найти удельные превращения p_1 и p_2 , подстановкой которых в кинетическое уравнение для двух последовательно-параллельных реакций [12] находится значение γ

$$\frac{1-p_2}{1-p_1} = \frac{1}{\alpha p_1} [1 - (1-p_1)^\alpha], \quad (\text{XIV})$$

где $\alpha=\gamma-1$.

Трансцендентное уравнение (XIV) аналитическим путем не разрешимо, но довольно легко получаются его приближенные решения.

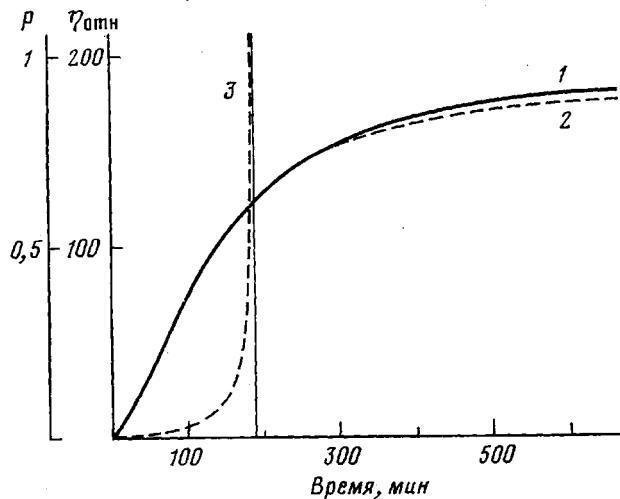
Наиболее точные значения γ , исходя из уравнений (III), (XII) и (XIV), должны получаться при $1 < r = r_{kp}$, так как в этом случае получаются наибольшие отклонения положения гель-точки от предсказываемого по уравнению (XIII), и rp в уравнении (XII) становится равным единице. Однако определение r_{kp} сопряжено с некоторыми экспериментальными трудностями, связанными с необходимостью проведения реакции до полного исчерпания групп Э.

В таблице представлены результаты определения гель-точки и расчета по ним значения γ . Как видно, при проведении реакции в избытке Э точность определения γ очень мала, так как конверсия групп Γ_1 в гель-точке стремится к единице, и расчет по формуле (XIV) становится невозможным ($r=0,5$ и 0,667). При $r>1$, т. е. при проведении реакции в избытке Г, получается довольно хорошая сходимость результатов. Определенное таким образом значение $\gamma=0,3 \pm 0,02$.

По кинетическим данным, используя формулы (1) и (2), рассчитаны величины эффективных констант скорости первого присоединения Γ_1 к Э: $k_1'=1,95 \cdot 10^{-4}$, $k_2'=1,35 \cdot 10^{-3}$ л²/моль² сек. Отсюда получаются следующие

значения эффективных констант скорости второго присоединения: $k_2' = 0,59 \cdot 10^{-4}$ и $k_4' = 4,05 \cdot 10^{-4}$.

Все определения эффективных констант скорости элементарных реакций и гель-точки проводили для сополимеризации ДГЭБА с ОИГ-2100, для проверки полученных значений констант провели сополимеризацию ДГЭБА с ОИГ-4000. Из рисунка видно, что опытная кривая практически



Кинетические кривые взаимодействия ДГЭБА и СИГ ($\bar{M}_n=4000$)
при 110° : 1 – результаты расчета, 2 – опытные данные, 3 – изменение
относительной вязкости

совпадает с расчетной до глубоких степеней завершения реакции. Превращение в гель-точку, определенное по вискозиметрическим данным, равно 0,620, расчет дает 0,622 ($r=1$).

Таким образом, используя положения вероятностного метода, получены уравнения гель-точки для случая сополиприсоединения бифункционального и тетрафункционального с парными зависимыми группами реагентов. Показано, что применение полученных зависимостей совместно

Результаты определения гель-точки и расчета γ для сополиприсоединения ДГЭБА и ОИГ ($\bar{M}_n=2100$), 110°

| r | Превращение в гель-точку r или rp | p_1 | p_2 | $-a$ | γ |
|-------|---------------------------------------|-------|-------|-------|----------|
| 0,5 | 0,848 | 1,0 | 0,696 | – | – |
| 0,667 | 0,750 | 1,0 | 0,500 | – | – |
| 0,8 | 0,680 | 0,919 | 0,480 | 0,605 | 0,395 |
| 1,0 | 0,629 | 0,944 | 0,332 | 0,795 | 0,205 |
| 1,333 | 0,725 | 0,842 | 0,290 | 0,699 | 0,301 |
| 1,5 | 0,771 | 0,812 | 0,268 | 0,693 | 0,307 |
| 2,0 | 0,900 | 0,743 | 0,211 | 0,712 | 0,288 |

с кинетическими уравнениями для последовательно-параллельных реакций позволяет по экспериментально найденному положению гель-точки определить относительную активность групп. Для реакции сополиприсоединения ДГЭБА и ОИГ определены эффективные константы скорости элементарных стадий, используя которые были рассчитаны кинетическая кривая и положение гель-точки для ОИГ другой молекулярной массы, которые удовлетворительно совпали с результатом эксперимента.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, Г. И. Кочетова, В. К. Грищенко, Д. П. Кочетов, А. Е. Калаус, И. Б. Белов, О. П. Барабан, А. Э. Рыскина, Авт. свид. 540894, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 48.
2. Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Д. П. Кочетов, Каучук и резина, 1977, 3, 13.
3. Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова, Докл. АН СССР, 214, 569, 1974.
4. Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Препринты доклада на Международной конференции по каучуку и резине, Киев, 1978.
5. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, В кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 55.
6. Г. И. Кочетова, Ф. Р. Гриценко, Д. П. Кочетов, Заводск. лаб., 43, 158, 1977.
7. Д. П. Кочетов, Ю. Л. Спирин, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Кинетика и катализ, 19, 1332, 1978.
8. K. Horie, H. Hiura, M. Savada, I. Mita, H. Kambe, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1357, 1970.
9. K. Dušek, M. Ilavsky, S. Lunak, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1975, № 53, 29.
10. S. Lunak, K. Dusek, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1975, № 53, 45.
11. C. Macosko, D. Miller, Macromolecules, 9, 199, 1976.
12. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнопре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974.

STUDY OF THE CURING OF OLIGODIENEDIHYDRAZINES BY EPOXIDES

Kotchetov D. P., Gritzenko F. R., Gritschenko V. K., Spirin Yu. L.

Summary

Kinetics of the reaction between oligoisoprenes with terminal hydrazide groups and diglycidyl ether of diphenylopropane and the process of gelation in this system have been studied. Basing on the stochastic approach the equations for gel point and \bar{M}_w for the case of paired dependent groups are derived. It has been shown that the application of these dependences and kinetic equations permits to determine the ratio of the coherent and concurrent reactions constants. The rate constants of simple reactions of this complicated process are found and the coincidence of calculated and experimental gel points is shown.
