

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ГЕЛЬ- И ЗОЛЬ-ФРАКЦИЙ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Тополкараев В. А., Жорина Л. А., Владимиров Л. В.,  
Берлин А. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В.,  
Ениколопян Н. С.*

В работе исследована химическая структура гель- и золь-фракций отверждения эпоксидных композиций на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона и диглицидилового эфира резорцина. Разделение гель- и золь-фракций проводили в аппарате Сокслета кипящим ацетоном. В геле определялось количество непрореагировавших эпоксидных групп, в золе — доля свободного диэпоксида. Показано, что вплоть до 50% избытка диэпоксида золь-фракция состоит преимущественно из свободного диэпоксида. Проведено сопоставление результатов эксперимента с данными статистической модели структуры сетчатого полимера.

Проведено исследование химической структуры гель- и золь-фракций эпоксидных композиций на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона, используемого в качестве отвердителя, и диглицидилового эфира резорцина. Выбор системы для количественной и качественной проверки модельных представлений о процессе сеткообразования, разработанных в работе [1], был обусловлен следующим: несмотря на сложность механизма реакции отверждения эпоксидов ароматическими аминами в работах [2—7] показано, что при умеренных температурах отверждения в системе практически не протекают побочные реакции и процесс сеткообразования является результатом полиприсоединения группы NH диамина к эпоксидному кольцу; исходные реагенты хорошо смешиваются, и в ходе реакции система остается в достаточной степени гомогенной; жесткость молекулы диамина и малая контурная длина эпоксидного олигомера позволяют предположить, что при сеткообразовании реагируют ближайшие соседи, причем быстрое увеличение вязкости системы в результате пространственного сшивания значительно уменьшает молекулярную подвижность.

В работе использовали хроматографически чистые соединения: диглицидиловый эфир резорцина (ДЭ), (т. кип.  $170^{\circ}/10^{-2}$  тор,  $M=222$ , эпоксидное число 37,8) и 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДС, т. пл.  $178^{\circ}$ ,  $M=248$ ). Исходные вещества чистили по стандартным методикам. Степень чистоты определяли по температуре плавления и методом тонкослойной хроматографии. Компоненты реакции смешивали при  $120^{\circ}$  до полной гомогенизации раствора. Отверждение проводили в пробирках, обработанных антиадгезивом диметилдихлорсиликаном в термошкафу при  $150^{\circ}$ , в течение 5 час. Полученные образцы размалывали в мелкодисперсный порошок.

Экстракцию порошкообразных образцов проводили кипящим ацетоном в приборе Сокслета и диметилформамидом при комнатной температуре. Растворитель из экстракта (золь-фракция) отгоняли под вакуумом на роторном испарителе. Золь- и гель-фракции высушивали при  $T=20^{\circ}$ , под высоким вакуумом до постоянного веса.

Для определения молекулярной массы золь-фракции использовали метод, основанный на измерении тепловых эффектов конденсации (ИТЭК). Состав гель-фракции анализировали методом тонкослойной хроматографии. Количество диэпоксида в смеси определяли по предварительной градуировке  $\sqrt{S}=k \lg c$ , где  $S$  — площадь пятна индивидуального вещества на хроматограмме ( $\text{мм}^2$ ),  $c$  — концентрация ианосимого раствора в ацетоне ( $\text{моль}/\text{л}$ ),  $k$  — константа, равная 0,3  $\text{моль}/\text{л}$ . Эпоксидное число в гель-фракции определяли методом гидрохлорирования в среде ацетона или диокса-

на. Содержание эпоксидных групп определяли по относительной интенсивности полосы  $910 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{O}$  в эпоксидном цикле. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу  $770 \text{ см}^{-1}$ , отвечающую смешанным колебаниям связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

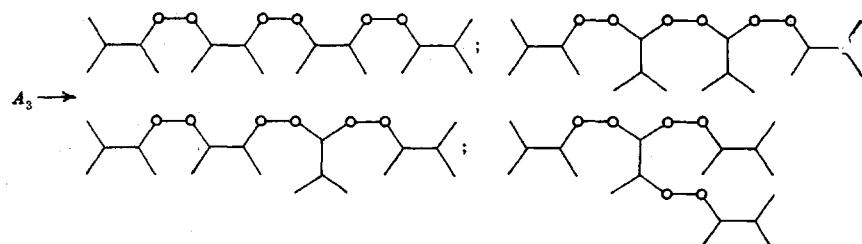
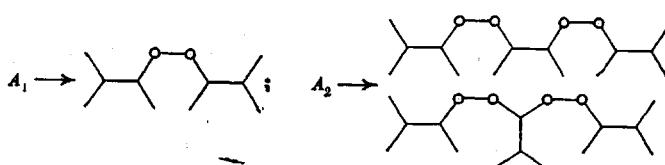
С целью определения границ применимости предложенной модели процесса гелеобразования [1] представляло интерес провести структурный анализ как до точки геля, так и в области гелеобразного состояния при высоких степенях конверсии реакционных групп. Изучали композиции с различным соотношением реагентов, что позволяло варьировать в широких пределах конверсию реакционных групп в системе.

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения отношений  $(A_1/A_2)^*$  и  $(A_2/A_3)^{**}$  для реакции ДЭ с *m*-фенилендиамином

$[\mathcal{E}] : [A]$	$A_1/A_2$ (эксп.)	$A_1/A_2$ (комб.)	$A_1/A_2$ (стат. мод.)	$A_2/A_3$ (эксп.)	$A_2/A_3$ (комб.)	$A_2/A_3$ (стат. мод.)
0,2	4,9	4,1	$5 \pm 0,5$	3,6	4,1	$3,3 \pm 0,5$
0,15	5,95	5,22	$5,7 \pm 0,5$	5,3	4,5	$5 \pm 1$
0,125	7,5	7,0	$6,3 \pm 1$	—	6,0	—

\*



В области до точки геля продукты реакции представляют собой растворимую золь-фракцию, что позволяет проводить детальный хроматографический анализ системы и вычислять относительные концентрации продуктов. Такой анализ был проведен в работе [8] для эпоксидных композиций на основе ДЭ и *m*-фенилендиамина,  $[\mathcal{E}] : [A] = 0,125 - 0,2$ , и конверсиями реакционных групп, намного меньшими критической, соответствующей точке геля (здесь и далее  $[\mathcal{E}]$ ,  $[A]$  — мольные концентрации диэпоксида и диамина). Для рассмотренных в работе [8] соотношений был проведен численный расчет относительных концентраций образующихся в реакции  $X$ -меров. Расчет проводили на основе анализа структурных диаграмм, генерированных на ЭВМ. В результате вычисляли количество  $i$  разветвленных цепей размера  $x_i$ . В каждом случае проводили усреднение по четырем-пяти однотипным диаграммам. Анализировали варианты с различными вероятностями моноциклизации. Наилучшее соответствие численного расчета и результатов эксперимента наблюдали при нулевой вероятности

Таблица 2

Результаты анализа предельной конверсии эпоксигрупп в композициях с эквимольным соотношением реагентов

Режим отверждения		Степень конверсии, %	
время, часы	T, °C	из эпоксидного числа	из ИК-спектров
4	150	95	90
5	150	96	92
2	139		
5	150	96	—
13	130	96	—

Таблица 3

Результаты структурного анализа гель- и золь-фракций композиций на основе ДЭ и ДС

[Э]:[А]	$S_3$ , % (ацетон/ДМФ)	$S_3$ , % (расч.)	$S_3^{\text{инд}}$ , % (эксп.)	Теоретический расчет		
				$S_3$ , %	$S_3^{\text{инд}}$ , %	$\Gamma$ , %
2	0	0	0	0	0	0
2,5	2/1	3	2/1	3	3	33
2,96	9/11	10,5	9/11	10	8-9	46
3,4	20	18	19	17	12-14	56
4,5	46	47	30	42	22-32	60
6	100	100	41	84	—	84

Примечание.  $S_3$  — весовая доля золь-фракции;  $S_3$  — весовая доля диэпоксида, не вошедшего в гель-фракцию;  $S_3^{\text{инд}}$  — весовая доля свободного диэпоксида.

реакции моноциклизации (табл. 1). Анализ структурных диаграмм показал, что при столь значительных избытках диамина происходит образование исключительно разветвленных цепей. Возникновение замкнутых циклических микроструктур оказывается маловероятным. Этот результат подтверждает предположение об отсутствии реакций циклообразования, принятое в комбинаторном расчете, проведенном в работе [8]. Результаты расчета, взятые из работы [8], приведены в табл. 1. Наблюдается неплохое соответствие (в пределах статистического разброса) данных численного моделирования на решетке и комбинаторного подхода. Следует отметить, однако, что доля циклических образований существенно возрастает при относительных концентрациях реагентов, близких к критической, и пренебрежение реакциями циклообразования может привести к значительным погрешностям.

Область гелеобразного состояния сетчатой системы характеризуется более высокими конверсиями реакционных групп, причем основу полимера составляет бесконечная сетка. Анализируя сетчатые композиции при разных степенях отверждения, либо предельно отверженные системы с различным соотношением реагентов, можно получить данные о структуре ряда гелеобразных систем, начиная с рыхлых сеток, с большой долей растворимой фракции, и кончая плотносшитыми композициями, в которых золь составляет доли процента.

В первую очередь анализировали систему с эквимольным соотношением реагентов, причем для определения предельного выхода реакции использовали различные режимы отверждения (табл. 2). Во всех случаях предельная конверсия не превышала 96%, растворимая фракция полностью отсутствовала. При избытке диэпоксида появлялся золь (табл. 3), причем, как показал хроматографический и ИК-анализы, вплоть до 50%

избытка он состоял из свободного диэпоксида. Молекулярная масса растворимой фракции (табл. 3) была близка к  $M_0$  индивидуального диэпоксида ( $M_0=222$ ,  $M_s=238$ ).

С дальнейшим увеличением отношения  $[\mathcal{E}]:[A]$  доля свободного диэпоксида в золе уменьшалась и в раствор экстрагировались продукты реакции, не «подшившиеся» к сетке (табл. 3).

Гель-фракцию анализировали по процентному содержанию в сетке частично прореагировавших молекул диэпоксида. По мере возрастания избытка диэпоксида доля таких молекул (свободных концов) увеличивалась, что сильно разрывляло сетку.

При  $[\mathcal{E}]:[A]=6$  связанность системы полностью нарушалась и композиция представляла собой полностью растворимый полимер. Аналогичное нарушение связанности происходило и в избытке диамина при соотношении  $[\mathcal{E}]:[A]=0,67$ .

Как отмечалось в работе [1], статистическая модель структуры сетчатого полимера позволяла анализировать влияние относительных концентраций компонентов на структуру сетки и предельный выход реакции по эпоксиду. Кроме того, осуществлялся расчет количества молекул диэпоксида, не вошедших в реакцию, и числа свободных концов в сетчатой системе.

Для композиций, рассмотренных в табл. 3, были рассчитаны весовой процент свободного диэпоксида в системе и процентная доля частично прореагировавших молекул диэпоксида в сетке. В каждом случае результат усредняли по четырем — шести однотипным вариантам. Статистический разброс не превышал 3—4% от средних значений. Варьирование вероятности моноциклизации около нулевого значения не улучшало сходимости результатов, поэтому предполагали отсутствие реакций моноциклообразования.

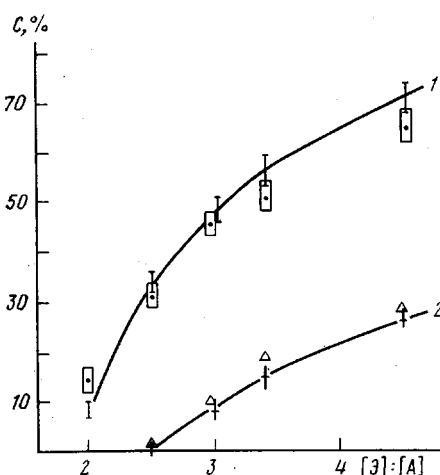
Результаты сравнительного анализа показаны на рисунке. Наблюдается согласие теоретического расчета с экспериментом. Несколько заниженный процент свободных эпоксидных концов в геле мог быть вызван частичным гидролизом эпоксигрупп в процессе экстракции.

Таким образом, предложенная статистическая модель позволила описать структуру гель- и золь-фракций эпоксидных композиций, причем, учитывали только кинетику и топологию формирования сетки (пренебрегая возможной негомогенностью процесса). Для системы ДЭ—ДС наилучшее согласие эксперимента с теорией наблюдается в предположении нулевой вероятности моноциклизации.

В табл. 3 приведены результаты расчета выхода золь-фракции для различных избытков диэпоксида, проведенного по теории каскадных процессов [9, 10]. Содержание непрореагировавших эпоксидных групп в гель-фракции Г рассчитывали из условия баланса реакционных групп в системе по формуле

$$\Gamma = \mathcal{E}_0 : (\mathcal{E}_r : 2) = (\mathcal{E}_r - A_r) : (\mathcal{E}_r : 2), \quad (1)$$

где  $\mathcal{E}_r = 2 \left( \frac{\mathcal{E}_0}{2} - \frac{S_s P_0}{M_s} \right)$ ,  $A_r = 4 \left( \frac{A_0}{4} - \frac{S_A P_0}{M_A} \right)$ ,  $\mathcal{E}_0$  и  $A_0$  — исходные кон-



Результаты сравнительного анализа структуры гель- и золь-фракций:

1 — процентное содержание в геле свободных эпоксидных концов, 2 — весовой процент в системе свободных молекул диэпоксида; обозначения I и + соответствуют теоретическому расчету

прореагировавших молекул диэпоксида в сетке. В каждом случае результат усредняли по четырем — шести однотипным вариантам. Статистический разброс не превышал 3—4% от средних значений. Варьирование вероятности моноциклизации около нулевого значения не улучшало сходимости результатов, поэтому предполагали отсутствие реакций моноциклообразования.

Результаты сравнительного анализа показаны на рисунке. Наблюдается согласие теоретического расчета с экспериментом. Несколько заниженный процент свободных эпоксидных концов в геле мог быть вызван частичным гидролизом эпоксигрупп в процессе экстракции.

Таким образом, предложенная статистическая модель позволила описать структуру гель- и золь-фракций эпоксидных композиций, причем, учитывали только кинетику и топологию формирования сетки (пренебрегая возможной негомогенностью процесса). Для системы ДЭ—ДС наилучшее согласие эксперимента с теорией наблюдается в предположении нулевой вероятности моноциклизации.

В табл. 3 приведены результаты расчета выхода золь-фракции для различных избытков диэпоксида, проведенного по теории каскадных процессов [9, 10]. Содержание непрореагировавших эпоксидных групп в гель-фракции Г рассчитывали из условия баланса реакционных групп в системе по формуле

$$\Gamma = \mathcal{E}_0 : (\mathcal{E}_r : 2) = (\mathcal{E}_r - A_r) : (\mathcal{E}_r : 2), \quad (1)$$

где  $\mathcal{E}_r = 2 \left( \frac{\mathcal{E}_0}{2} - \frac{S_s P_0}{M_s} \right)$ ,  $A_r = 4 \left( \frac{A_0}{4} - \frac{S_A P_0}{M_A} \right)$ ,  $\mathcal{E}_0$  и  $A_0$  — исходные кон-

центрации в системе эпокси- и аминогрупп,  $P_0$  — вес системы.

Сопоставляя данные, приведенные на рисунке и в табл. 3, можно заключить, что при описании химической структуры густосшитых сеток аналитический расчет методом каскадных процессов коррелирует с результатами численного моделирования, однако согласие наблюдается лишь при неэквимольном соотношении реагентов. При стехиометрии и вблизи нее проявляется принципиальное различие обоих статистических методов. В этой области относительных концентраций метод каскадных процессов, в котором реакционная способность групп не зависит от размера и сложности ветвящегося дерева, предсказывает 100%-ную конверсию реакционных групп. В то же время, как следует из проведенного выше анализа и было показано в работах [1, 11, 12], топологические особенности структуры густосшитых сеток при соотношениях реагентов, близких к стехиометрическому, приводят к запределиванию конверсии реакционных групп ( $\alpha_{\text{пр}} \approx 95\%$ ) и падению константы скорости реакции на глубоких стадиях.

Резюмируя сказанное выше, можно заключить, что разработанная статистическая модель, помимо описания топологической структуры сетчатого полимера и кинетики его образования, позволяет с достаточной точностью предсказывать доли гель- и золь-фракций, ММР в золе, конверсии реакционных групп в геле для реальных эпоксидных композиций. Возможна оценка вероятности моноциклизации в системе. Анализ связности системы позволяет определять область гелеобразного состояния, т. е. границы перехода от 100%-ного золя к частично связанной сетке. Сопоставление модельных расчетов кинетики и предельных конверсий реакции сеткообразования [1] с результатами работы [12], где экспериментально доказано существование предельного выхода и падения константы скорости в реакции ДЭ с *m*-фенилендиаминами, также свидетельствует об адекватности рассмотренной модели.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, В. П. Нисиченко, А. Н. Зеленецкий, Ал. Ал. Берлин, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A21, № 7, 1979.
2. Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 212, 1128, 1973.
3. Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1956.
4. Y. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
5. J. Dobas, G. Eicher, J. Klaban, Collect. of Chem. Commun., 40, 10, 1975.
6. R. B. Prime, E. Sacher, Polymer, 13, 9, 1972.
7. M. A. Acitelli, R. B. Prime, E. Sacher, Polymer, 12, 335, 1971.
8. Н. С. Козарко, В. А. Тополкараев, Г. М. Трофимова, В. В. Иванов, Ал. Ал. Берлин, Д. Д. Новиков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A20, 756, 1978.
9. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 1333, 1962.
10. Е. Н. Распопова, В. Н. Иржак, Л. М. Богданова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B16, 434, 1974.
11. Ал. Ал. Берлин, В. Г. Ошмян, Высокомолек. соед., A18, 2282, 1976.
12. Л. К. Пахомова, О. Б. Саламатина, С. А. Артеменко, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B20, 554, 1978.

THE STRUCTURE OF GEL AND SOL FRACTURES OF EPOXY COMPOSITIONS  
Topolkaraev V. A., Zhorina L. A., Vladimirov L. V.,  
Berlin Al. Al., Zelenetsky A. N., Prut E. V., Entikolopyan N. S.

#### Summary

In this work the chemical structure of gel and sol fractions of the cured epoxy compositions based on 4,4'-diaminodiphenyl sulfone and diglycidol ether of resorsinol is studied. The separation of gel and sol fractions is carried out in a Sokslet device by boiling acetone. In gel the quantity of nonreacted epoxy groups is determined, in sol — the part of free diepoxide. It is shown that up to 50% of epoxide abundance, the sol fraction consists of, presumably, free diepoxide. A comparison of experimental results with the statistical model data of the crosslinked polymer structure is carried out.