

Из данных по скоростям раздельной полимеризации и константам совместной полимеризации можно рассчитать относительные значения констант скоростей раздельного и совместного роста цепи для системы соли и ВП [5]. Вследствие образования водородной связи между исследуемыми мономерами величина  $k_{22}$  при совместной полимеризации может отличаться от  $k_{22}$  при гомополимеризации ВП и будет определяться соотношением мономеров в реакционной смеси. Для оценки изменения величины  $k_{22}$  при совместной полимеризации были поставлены опыты по гомополимеризации ВП в присутствии уксусной кислоты. Как и следовало ожидать, добавление уксусной кислоты приводит к возрастанию скорости полимеризации ВП \*, однако учет изменения скорости гомополимеризации ВП вносит небольшую поправку в относительные значения констант раздельного и совместного роста полимеризации. Из соотношения

$$w_1/w_2 = \delta \lambda^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\delta = k_{11}/k_{22}$ , которое справедливо при равенстве скоростей рекомбинационного обрыва цепи для радикалов обоего типа [5], и с учетом величин констант совместной полимеризации, находим ряд относительных реакционных способностей мономеров соли и ВП и их радикалов в условиях совместной полимеризации:  $k_{21} \gg k_{11} > k_{22} \approx k_{12}$ . Из этого ряда видно, что при совместной полимеризации соль является более активным мономером, чем ВП, а следовательно, радикал ВП значительно более активен, чем радикал соли.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Аблякимов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1967.
2. Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, С. И. Куличева, Высокомолек. соед., Б10, 6, 1968.
3. В. Ф. Громов, Кандидатская диссертация, Москва, НИХФИ им. Л. Я. Карпова, 1969.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
5. А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 75, 403, 1950.
6. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 393.
7. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеv, Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1975, стр. 110.

УДК 541.64:532.72

#### ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР — ОТВЕРДИТЕЛИ Ненахов С. А., Чалых А. Е.

Цель настоящей работы — изучение в бинарной полимерной системе взаимодиффузии, осложненной химической реакцией компонентов.

В качестве объектов исследования были использованы эпоксидный олигомер (ЭД-20) и ряд отвердителей: этиленидиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), декаметилендиамин (ДМДА), полиэтиленполиамин (ПЭПА) с  $M \approx 200$ , *m*-фенилендиамин (МФДА), диаминодифенилметан (ДДМ). Для сравнения изучена диффузия инертных с химической точки зрения низкомолекулярных веществ, близких к отвердителям по молекулярной массе, размерам и строению молекул: циклогексанон (ЦГН), дибутилфталат (ДБФ), дибутилсебацинат (ДБС), диоктилсебацинат (ДОС). Диффузию исследовали интерференционным микрометодом [1] в интервале температур 20–70° в области составов от 0,05 до 0,95 объемной доли диффузанта  $\varphi_1$ . Методика проведения

\* Данные об увеличении скорости гомополимеризации ВП в присутствии УК приведены в [7].

опытов \*, обработки интерферограмм, построения кривых распределения состава в диффузионной зоне и расчета коэффициентов диффузии  $D$ , не отличались от описанных в работах [1, 2].

Анализ интерферограмм (рис. 1), кривых распределения концентрации в зоне взаимодиффузии компонентов, движения изоконцентрационных плоскостей (рис. 2) показал, что в процессе взаиморастворения реакционноспособных компонентов всегда можно выделить две стадии — диффузионную и кинетическую, в пределах которых закономерности течения

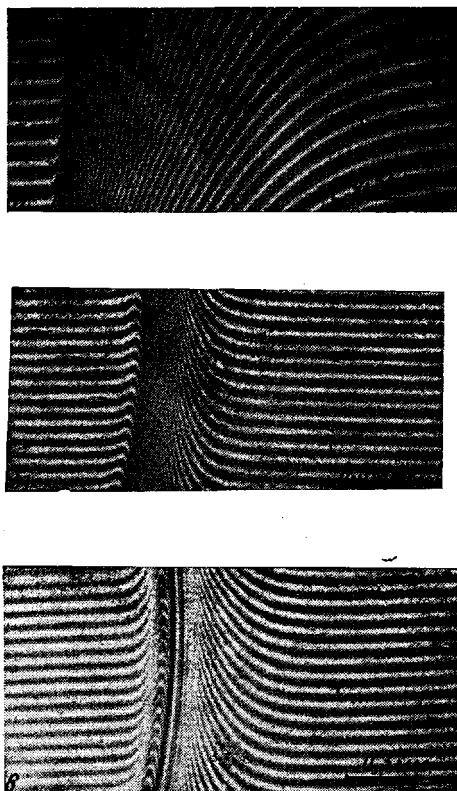


Рис. 1. Интерферограммы зоны взаимодиффузии при 25° в системах: а — ЭД — ДБФ, 25 мин.; б, в — ЭД — ПЭПА, 25 (б) и 64 мин. (в)

процесса различны. Первая — охватывает область сравнительно небольших времен  $0 < t < \tau$ . В этом случае кинетика смешения ЭД с отвердителем подчиняется обычным диффузионным закономерностям, которые характерны для растворителей и пластификаторов, не вступающих в химическое взаимодействие с ЭД: размеры диффузионной зоны увеличиваются во времени пропорционально  $t^{1/2}$ ; изоконцентрационные плоскости при всех  $\Phi$ , перемещаются с постоянной нелинейной скоростью [3]  $v = \partial x / \partial t^{1/2} = \text{const}$  (рис. 2). Особенность отвердителей как диффузантов на этой стадии процесса проявляется в концентрационном положении плоскости Матано  $\Phi_{1, m}$ , точки перегиба на кривой распределения концентрации и абсолютных значений  $v$ .

На второй стадии процесса  $t > \tau$  интерферограммы зоны взаимодиффузии и кривые распределения показателя преломления  $n$  по расстоянию

\* Эпоксидный олигомер и отвердитель приводили в контакт в диффузионной ячейке и в изотермических условиях по интерференционным картинам (рис. 1) наблюдали изменение распределения показателя преломления в пределах зоны взаиморастворения компонентов.

(рис. 1) проявляют аномальный характер: вначале в области составов, соответствующих гелеобразованию, появляется локальный максимум, связанный с интенсивным ростом  $n$  в ходе реакции отверждения ЭД (например, в системе ЭД-20 – ПЭПА  $n$  изменяется от 1,5770 до 1,5980); со временем величина экстремума увеличивается, и в конце концов формируется фазовая граница раздела, отделяющая пространственно-сплошной олигомер от раствора его золь-фракции в отвердителе. Как правило, на

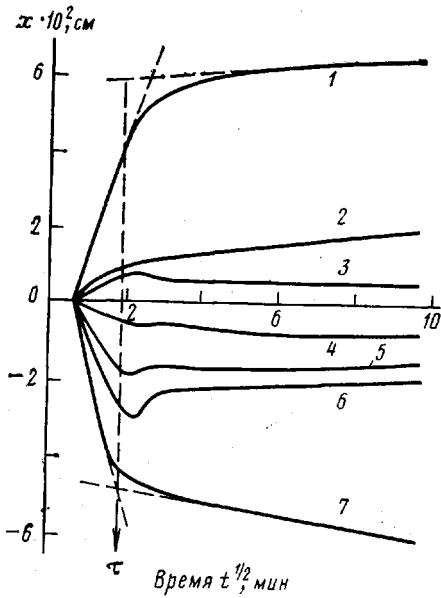


Рис. 2

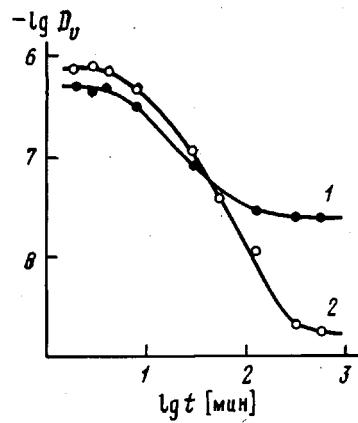


Рис. 3

Рис. 2. Движение изоконцентрационных плоскостей в зоне взаимодиффузии ЭД – ПЭПА при 25°;  $\varphi_1 = 1,0$  (1); 0,9 (2); 0,7 (3); 0,3 (4); 0,1 (5); 0,05 (6);  $\varphi_1 < 0,05$  (7)

Рис. 3. Изменение коэффициента взаимодиффузии  $D_v$  ( $\text{см}^2/\text{сек}$ ) в процессе отверждения в разбавленных  $\varphi_1 \approx 0,95$  (1) и концентрированных  $\varphi_1 \leq 0,05$  (2) растворах системы ЭД – ПЭПА при 25°

этой стадии процесса скорость движения изоконцентрационных плоскостей замедляется, а кинетические кривые отклоняются от прямолинейных в координатах  $x - t^{1/2}$ . Заметим, что этот эффект предшествует появлению экстремума, а его начало (рис. 2) соответствует тому критическому времени  $\tau$ , которое отделяет диффузионную стадию от кинетической. Замедление, а затем и фиксация положения изоконцентрационных плоскостей и участка зоны взаимодиффузии происходит в области составов систем олигомер – отвердитель, близких к стехиометрическому, тогда как в крайних областях, близких к чистому олигомеру  $\varphi_1 < 0,05$  и отвердителю  $\varphi_1 > 0,95$ , наблюдается лишь изменение  $v$  и процесс взаимодиффузии продолжается еще длительное время (рис. 2), хотя и с постепенно затухающей скоростью.

Очевидно, что корректная оценка коэффициентов взаимодиффузии для реакционноспособных систем возможна только в диффузионной области процесса, т. е. при  $t < \tau$ ; при  $t \geq \tau$  – только в крайних областях составов. Следует иметь в виду, что при  $t < \tau$   $D_v$  несет информацию о системе эпоксидный олигомер – отвердитель, при  $t \geq \tau$   $D_v$  характеризует трансляционную подвижность продуктов реакции. В диффузионной области для расчетов  $D_v$  пользовались методом Матано – Больцмана [1]. При  $t \geq \tau$  и  $\varphi_1 \leq 0,05$  и  $\varphi_1 \geq 0,95$  – уравнением

$$c/c_0 = l \pi^{-1} (Dt)^{-1/2} \quad (1)$$

являющимся решением дифференциального уравнения Фика для источника конечных размеров [4]. Здесь  $c_0$  и  $c$  — концентрации диффузанта в источнике при  $t=0$  и в момент времени  $t$  соответственно,  $l$  — толщина слоя, принятая в расчетах равной 20 мкм. При выводе этого уравнения предполагалось, что после отверждения диффузионная зона в системе олигомер — отвердитель распадается на две самостоятельные области с источниками конечных размеров. Одна из них связана с диффузией

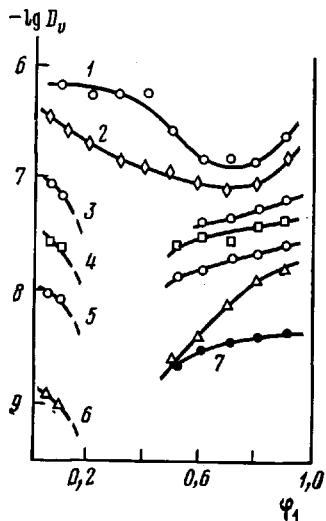


Рис. 4

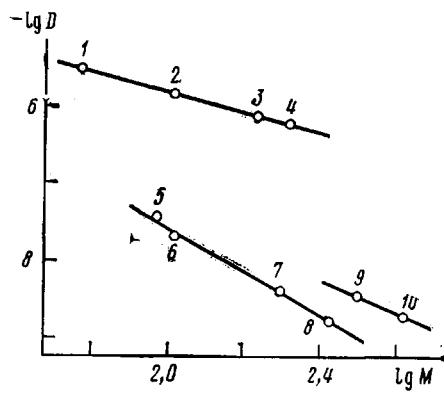


Рис. 5

Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии  $D_v$  ( $\text{см}^2/\text{сек}$ ) в системе ЭД — ПЭПА при 25° при различных временах смешения компонентов: 4 (1), 8 (2), 28 (3), 50 (4), 120 (5), 312 (6, 7) мин. Значения  $D_v$  рассчитаны методом Маттисона — Больцмана, (7) — по уравнению (1)

Рис. 5. Зависимости коэффициентов диффузии  $D_v$  ( $\text{см}^2/\text{сек}$ ) растворителей, пластификаторов и отвердителей в ЭД при 25°: 1 — ЭДА, 2 — ГМДА, 3 — ДМДА, 4 — ПЭПА, 5 — МФДА, 6 — ДДМ, 7 — ЦГН, 8 — ДБФ, 9 — ДБС, 10 — ДОС

продуктов реакции в сторону отвердителя, другая — в сторону олигомера. Рассчитанные таким образом  $D_v$  изменяются с  $t$  на стадии отверждения системы по S-образным кривым (рис. 3) и достигают постоянства лишь к моменту завершения реакции отверждения олигомера. Можно предполагать, что такой характер изменения  $D_v$  с  $t$  связан не столько с изменением граничных условий течения процесса, сколько с увеличением размеров диффундирующих молекул в связи с взаимодействием реакционных групп олигомера и отвердителя.

Концентрационные зависимости  $D_v$  в системах ЭД — отвердитель и ЭД — ДБФ представлены на рис. 4. Можно видеть качественную аналогию в изменении коэффициентов взаимодиффузии с составом для систем ЭД — отвердители в диффузионной области смешения и ЭД — ДБФ. Это позволяет нам предполагать, что некоторые системы, например ЭД — ПЭПА, имеют ВКТР, расположенную вблизи 20°. Экстраполированные значения  $D_v(0)$  к  $\varphi_1 \rightarrow 0$ , характеризующие индивидуальную подвижность низкомолекулярных компонентов в эпоксидном олигомере, были использованы для сравнения тенденций в изменении  $D_v$  отвердителей, пластификаторов и растворителей. С этой целью в качестве независимого аргумента мы воспользовались молекулярной массой веществ, которая связана с их

подвижностью в той или иной диффузионной среде соотношением [5, 6]

$$D_v(0) = kM^{-b}, \quad (2)$$

где  $k$  и  $b$  — постоянные, численные значения которых приведены в таблице. Опытные данные в координатах этого уравнения для всех исследованных систем образуют единые прямые (рис. 5): зависимости для алифатических гомологов располагаются несколько выше, чем для ароматических. Это согласуется с современными представлениями о влиянии на диффузионную подвижность молекул их структуры, размеров и формы [5, 6].

#### Постоянные уравнения (2) при 20°

Диффузанты	$-b$	$k$
Алифатические амины	1,4	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Эфиры себациновой кислоты	2,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ароматические амины и эфиры фталевой кислоты	2,6	$5,7 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, диффузионная подвижность молекул отвердителей в эпоксидных олигомерах в диффузионной области смешения подчиняется традиционным закономерностям.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

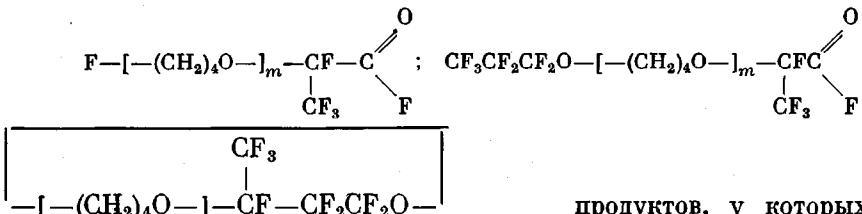
1. А. Е. Чалых, Физико-химические методы исследования полимеров, «Знание», 1975, стр. 30.
2. С. А. Ненахов, А. Е. Чалых, А. Т. Санжаровский, Высокомолек. соед., А17, 1297, 1975.
3. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. М. Коробко, Высокомолек. соед., 7, 600, 1965.
4. В. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, 1963, стр. 122.
5. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 52.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 593, 1965.

УДК 541.64:547(321+431)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ОКИСЬЮ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

Щибря Т. Г., Круковский С. П., Игнатенко А. В.,  
Пономаренко В. А.

Ранее [1] нами было установлено, что окись гексафторпропилена (ОГФП) при 0—40° в отсутствие катализаторов взаимодействует с тетрагидрофураном с образованием линейных и циклических



продуктов, у которых  $m$  не