

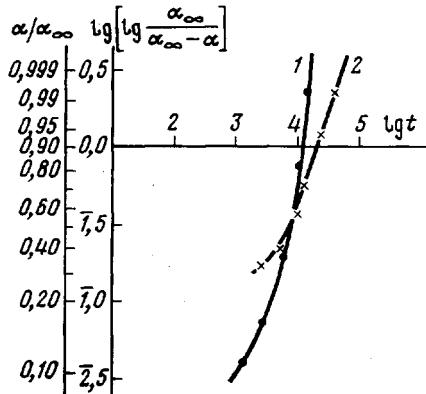
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ ГУСТОСЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Богданова Л. М., Джавадян Э. А., Иржак В. И.,
Редькина Н. К., Розенберг Б. А.*

Кинетические закономерности образования густосетчатых полимеров далеко не всегда определяются только параметрами химического механизма реакции. Так, при полимеризационном способе существенным оказывается то обстоятельство, что на ранних стадиях реакции образующиеся макромолекулы находятся в разбавленном растворе своего мономера. Поэтому быстро развивается реакция внутримолекулярного сшивания, приводящая к сжатию клубка, развитию в его объеме гель-эффекта и формированию фронта полимеризации [1]. Таким образом, кинетика трехмерной полимеризации обладает чертами кинетики фазовых превращений и

Рис. 1. Кинетические кривые конденсации эпоксидных соединений с аминами в координатах уравнения Аврами:

1 — диглицидиловый эфир резорцина + диаминопиридин; 2 — диглицидиловый эфир триэтиленгликоля + аминопиридин



описывается уравнением Аврами [2]. Для поликонденсационного способа характерно на глубоких стадиях появление топологического замедления и в конечном счете топологического предела реакции [3].

В настоящей работе показано, что и на более ранних стадиях поликонденсационного процесса возникают кинетические особенности объяснить которые можно только при учете физического состояния системы.

Механизм поликонденсации эпоксидных мономеров и аминов достаточно сложен [4] и может быть представлен схемой, состоящей из целого ряда равновесных и неравновесных реакций, включающей автокаталитическую и неавтокаталитическую стадии. Вместе с тем необходимо учитывать, что в процессе конденсации образуются гидроксильные группы, которые не только ответственны за катализ, но и приводят к появлению ассоциативных образований между продуктами конденсации. Возможно, именно этим объясняются кинетические эффекты, обнаруженные в работах [5, 6]: наличие гидроксильной группы не просто увеличивает относительную реакционную способность соответствующего олигомера вследствие каталитического действия, но и меняет направление процесса, приводя к предпочтительному взаимодействию с эпокси-группой.

Исследование поликонденсации методом светорассеяния по методике [7] показало, что рассеяние начинает возрастать еще до точки гелеобразования. Это означает, что уже на сравнительно небольших глубинах превращения процесс протекает негомогенно и что негомогенность присуща не только поздней стадии процесса. Возможно, это связано с усилением

межмолекулярного взаимодействия вследствие образования гидроксильных групп. Таким образом, кинетическая схема реакции должна учитывать и этот фактор: образование агрегатов, их влияние на реакционную способность функциональных групп, связанных в агрегат.

Простейшим следствием агрегации продуктов реакции должно явиться следующее. В том случае, если автокатализическое ускорение реакции из-за образования гидроксильных групп велико и значительна вязкость системы, затрудняющая диффузию компонентов системы, конденсация

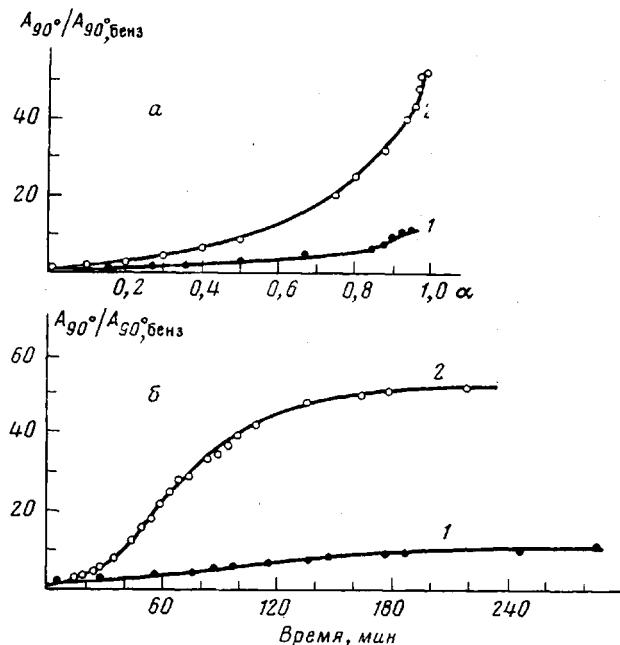


Рис. 2. Изменение интенсивности рассеяния света в процессе конденсации эпоксидных соединений с аминами в зависимости от степени завершенности (а) и продолжительности процесса (б):

1 — диглицидиловый эфир резорцина + 4,4'-диаминодифенилсульфон; 2 — диглицидиловый эфир диэтиленгликоля + 4,4'-диаминодифенилсульфон;

$$R_{90^\circ} = 16,4 \cdot 10^{-6} \frac{A_{90^\circ}}{A_{90^\circ, \text{бенз}}} \cdot \frac{m_{\text{смоль}}}{m_{\text{бенз}}} (\text{см}^{-1}),$$

m — показатель преломления

будет протекать с большей скоростью в том месте, где уже возникла гидроксильная группа, т. е. прошел первый акт реакции. Таким образом, автокатализ будет носить локальный характер, и в предельном случае реакция будет развиваться по закону фронтального распространения. Ясно, что этот эффект будет тем сильнее выражен, чем выше вязкость системы и больше фактор автокаталитичности. В этом случае закон автоускорения должен описываться уравнением Аврами.

Такой подход вполне применим для описания кинетических закономерностей конденсации аминов с эпоксидными мономерами (рис. 1). Удовлетворительное спрямление в координатах уравнения

$$1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty} = \exp\{-kt^n\}, \quad \lg \left[\lg \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha} \right]; \quad \lg t$$

наблюдается для достаточно глубоких стадий реакции, хотя, как правило, до точки гелеобразования. Сопоставление различных систем (таблица) показывает, что показатель Аврами *n* зависит от природы реагентов и условий проведения реакции. Повышение температуры, увеличение соотно-

шения эпоксид : амин, понижение степени структурообразования (замена диглицидилового эфира резорцина на диглицидиловый эфир диэтиленгликоля и диаминопиридина на аминопиридин) приводят к понижению показателя Аврами, т. е. уменьшают значение и роль вышеупомянутого фактора. Характерно, что в этом же направлении меняется и предельная величина светорассеяния, как это видно на рис. 2.

Все эти результаты показывают, что процесс формирования сетчатого полимера путем конденсации эпоксидного олигомера с амином не может

Показатели Аврами для эпоксидных систем

Система	Мольное соотношение компонентов	T, °C	n
Диглицидиловый эфир резорцина + ди-аминопиридин	4 : 1	107	1,2
	2 : 1		1,4
	1 : 1		1,9
	1 : 2		2,0
Диглицидиловый эфир резорцина + + аминопиридин	2 : 1	107	0,6
	1 : 1		1,3
Диглицидиловый эфир триэтиленгликоля + диаминопиридин	2 : 1	107	1,0
	1 : 1		1,0
	1 : 2		1,25
Диглицидиловый эфир триэтиленгликоля + + аминопиридин	2 : 1	107	0,9
	1 : 1		1,0
	1 : 2		1,0
Диглицидиловый эфир резорцина + 4,4'-диаминофенилсульфон	1 : 1	110 140	1,8
	1 : 1		1,6
Диглицидиловый эфир резорцина + + <i>m</i> -фенилендиамин	1 : 1	48 70 90	2,4
	1 : 1		2,0
	1 : 1		1,6
Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля + + 4,4'-диаминофенилсульфон	1 : 1	138	1,2

быть описан с достаточной полнотой методами только химической кинетики. По-видимому, физические условия формирования сетки наряду с химическими особенностями процесса конденсации могут оказывать значительное влияние на конечную структуру полимера.

Отделение института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 144.
2. В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, З. А. Карапетян, Высокомолек. соед., A19, 2239, 1977.
3. Н. С. Ениколопян, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977, стр. 87.
4. Х. А. Арутюнян, Кандидатская диссертация, Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1974.
5. Е. М. Блахман, А. А. Никитина, Н. Л. Зеленина, З. А. Шевченко, Высокомолек. соед., A16, 1031, 1974.
6. Е. М. Блахман, З. А. Шевченко, Э. М. Алексеева, Высокомолек. соед., A18, 2208, 1976.
7. L. Gallacher, F. A. Bettelheim, J. Polymer Sci., 58, 697, 1962.