

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПИТЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ОЛИГОДИЕНДИГИДРАЗИДОВ И ДИЭПОКСИДОВ

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

Вероятностный метод расчета характеристик спицых полимеров применен для случая сополиприсоединения реагентов, один из которых содержит парные зависимые группы. Выведенные уравнения использованы для расчета содержания золь-фракции и плотности узлов химической спивки в полимерах на основе олигодиендиgidразидов и диэпоксидов.

Ранее нами было показано, что при отверждении эпоксидными соединениями олигодиенов с концевыми гидразидными группами получаются высокоэластичные полимеры спицового строения, которые обладают цепными физико-механическими свойствами [1, 2]. Известно, что определяющую роль в свойствах спицых полимеров играют такие характеристики, как плотность узлов химической спивки и золь-гель-соотношение [3]. Так как спицкая структура этих полимеров формируется при их синтезе [4], то для того, чтобы регулировать ее условиями проведения процесса, необходимо знание взаимосвязи кинетических параметров реакций, лежащих в основе отверждения, с характеристиками образующейся сетки.

С целью выяснения такой зависимости для сополимеризации олигодиендиgidразидов с диэпоксидными соединениями нами проводится изучение процесса формирования из них полимеров. Опираясь на кинетические данные, полученные при изучении гелеобразования в этой системе [5], мы попытались описать характеристики получаемых полимеров.

Для исследования были использованы: диглицидиловый эфир 4,4'-диоксидифенилпропана (ДГЭБА) и олигоизопренидигидразиды с $M_n=2100$ (ОИГ-2100) и 4000 (ОИГ-4000), содержащие 5,65 и 2,96% гидразидных групп соответственно. Среднечисленная функциональность, рассчитанная по величине молекулярной массы олигомеров и содержанию гидразидных групп, равна 2,00. Средневесовую функциональность ОИГ не определяли, так как в настоящее время еще нет методики определения их распределения по типу функциональности. Однако следует отметить, что в подобных олигодиенах бесфункциональных молекул содержаться вообще не может, а содержание бифункциональных приближается к 100% [6].

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% и $M_n=350\pm 5\%$ (теоретически 25,2% и 342 соответственно). Результаты анализа, а также кристалличность и узкий температурный интервал плавления позволяют считать полученный ДГЭБА индивидуальным веществом. Методики анализа реагентов приведены в работе [5]. Образцы для определения характеристик спицых полимеров готовили в виде цилиндров (диаметр 6 и длина тоже 6 *м.м.*). Отверждение образцов проводили в тефлоновых формах при 110° в течение 10–20 час. так, чтобы время отверждения заведомо превышало время прохождения реакции до ее фактического завершения [5].

Содержание золь-фракции определяли экстрагированием предварительно измельченных образцов бензолом в аппарате Сокслета в течение 25 час. Разница в параллельных определениях золь-фракции при соотношениях, близких к эквивалентному, составляла менее 0,05%, при неэквивалентных соотношениях – до 0,15%.

Определение эффективной плотности узлов химической сшивки проводили по методу [7] сжатием набухших в бензоле образцов. Для этого использовали несколько модернизированный прибор для определения твердости резины ТШР, в котором деформация при постоянной нагрузке регистрируется с помощью часового микрометра.

Для вывода зависимости содержания в полимере, формирующемся после гель-точки, золь-фракции и плотности узлов химической сшивки от конверсии функциональных групп мы воспользовались вероятностным методом [8], который заключается в вычислении вероятности того, что произвольно выбранная группа присоединена к конечной цепи. При выводе мы учитывали, что активность исходных гидразидных групп Γ_1 , выше активности замещенных Γ_2 [5]. Реакционную способность эпоксидных групп \mathcal{E} в ДГЭБА считали одинаковой.

Суммарное превращение гидразидных групп складывается из удельных превращений групп P_i , умноженных на их весовую долю

$$P_{\text{г}} = P = \frac{P_1 + P_1 P_2}{2} \quad (1)$$

Удельные превращения групп определяются как

$$P_1 = \frac{\Gamma_{10} - \Gamma_1}{\Gamma_{10}}; \quad P_2 = \frac{\Gamma_{10} - \Gamma_1 - \Gamma_2}{\Gamma_{10} - \Gamma_1} \quad (2)$$

Взаимосвязь между P_1 и P_2 получается из кинетических уравнений для системы из двух последовательно-параллельных реакций [9]

$$1 - P_2 = \frac{(1 - P_1)}{(k_2/k_1 - 1)P_1} [1 - (1 - P_1)^{k_2/k_1 - 1}], \quad (3)$$

где $k_2/k_1 = 0,3 \pm 0,02$ [5] – соотношение констант скоростей первого и второго присоединения.

Превращение эпоксидных групп связано с P соотношением

$$P_{\mathcal{E}} = r P_{\text{г}} = r P, \quad (4)$$

где $r = 2\Gamma_1/\mathcal{E}_0$ – исходное отношение эквивалентов.

Вероятность того, что исходная гидразидная группа будет концом полимерной цепи, если смотреть в направлении из молекулы ОИГ, равна вероятности того, что эта группа не прореагировала. Но и прореагировав, эта группа может оказаться связанный с конечной цепью с вероятностью, равной вероятности того, что присоединенная к ней группа \mathcal{E} окажется связанный с конечной цепью, но если смотреть уже в направлении внутрь молекулы ДГЭБА. Таким образом, суммарная вероятность конечности цепи в направлении из молекулы ОИГ для Γ_1 составит

$$F(\Gamma_1^{\text{из}}) = P_1 F(\mathcal{E}^{\text{в}}) + 1 - P_1 \quad (5)$$

Такое же уравнение получается и для групп Γ_2

$$F(\Gamma_2^{\text{из}}) = P_2 F(\mathcal{E}^{\text{в}}) + 1 - P_2 \quad (6)$$

Группа \mathcal{E} в направлении внутрь молекулы может оказаться связанный с конечной цепью, если вторая группа этой молекулы связана с ней

$$F(\mathcal{E}^{\text{в}}) = F(\mathcal{E}^{\text{из}}) \quad (7)$$

Для $F(\mathcal{E}^{\text{из}})$ уравнение получается так же, как для $F(\Gamma_1^{\text{из}})$ и $F(\Gamma_2^{\text{из}})$

$$F(\mathcal{E}^{\text{из}}) = r P F(\Gamma_1^{\text{в}}) + 1 - r P \quad (8)$$

Здесь в правой части уравнения стоит $F(\Gamma_1^{\text{в}})$, а не среднее значение вследствие симметрии рассматриваемой системы. Реакцию соседней групп

пы Γ_2 учитывает следующее уравнение:

$$F(\Gamma_1^B) = (1 - P_1)F(\Gamma_2^{u2}) + P_1F(\mathcal{E}^B)F^2(\Gamma_2^{u2}) \quad (9)$$

Группа Γ_1 окажется связанный с конечными цепями в направлении внутрь молекулы ОИГ, если все остальные группы связаны с конечными цепями. Но эту зависимость нельзя представить произведением $F(\Gamma_2^{u2})$, так как вторая группа Γ_2 появляется только тогда, когда прореагирует вторая группа Γ_1 . Поэтому в уравнении (9) необходимо было раскрыть выражение для $F(\Gamma_2^{u2})$.

Решение системы уравнений (5)–(9) получается после преобразования ее к уравнению с одним неизвестным

$$\begin{aligned} rPP_1P_2^2F^3(\mathcal{E}^B) + 2rPP_1P_2(1 - P_2)F^2(\mathcal{E}^B) + [rPP_2 + 3rPP_1P_2 + \\ + rPP_1 + rPP_1P_2^2 - 1]F(\mathcal{E}^B) + 1 - rPP_1 - rPP_2 + rPP_1P_2 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Одним из корней этого уравнения является $F(\mathcal{E}^B) = 1$, это решение соответствует периоду до точки геля, когда все цепи имеют конечные размеры. Исключив этот корень, получаем квадратное уравнение

$$\begin{aligned} rPP_1P_2^2F^2(\mathcal{E}^B) + [2rPP_1P_2 - rPP_1P_2^2]F(\mathcal{E}^B) + rPP_1 + rPP_2 - \\ - rPP_1P_2 - 1 = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Его решение

$$F(\mathcal{E}^B) = 1/2 - 1/P_2 + \sqrt{1/4 - 1/P_1P_2 + 1/rPP_1P_2^2} \quad (12)$$

Если подставить в уравнение (12) значение $F(\mathcal{E}^B) = 1$, то получается уравнение гель-точки в данной системе [5]

$$1 - rP(2P + P_2) = 0 \quad (13)$$

В растворимую часть полимера – золь-фракцию – входят те молекулы, все группы которых присоединены к конечным цепям. Так как при произвольном выборе можно взять как молекулу ОИГ, так и ДГЭБА, то необходимо учитывать и эту вероятность; она численно равна весовой доле молекул данного сорта в исходной смеси. Выражение для золь-фракции тогда запишется как

$$w_s = w_r F(\Gamma_1^{u2})F(\Gamma_1^B) + w_a F^2(\mathcal{E}^{u2}) \quad (14)$$

Плотность узлов химической спшивки при эквивалентном соотношении реагентов в полностью отверженном полимере определяется концентрацией разветвляющего агента [4]. Однако если реакция пройдет не полностью или при r , отличающемся от единицы, плотность узлов спшивки, очевидно, должна быть меньше предельного значения. Для вычисления доли образовавшихся узлов от максимально-возможного значения необходимо найти вероятность того, что произвольно выбранная молекула разветвляющего агента не менее чем тремя своими группами окажется связанный с бесконечными цепями.

В рассматриваемом случае разветвляющим агентом является ОИГ, каждая молекула которого может образовывать не один четырехфункциональный узел, а два трифункциональных, так как гидразидные группы расположены достаточно далеко друг от друга. Поэтому вероятность образования молекулой ОИГ двух трифункциональных узлов равна вероятности того, что эта молекула всеми своими группами связана с бесконечными цепями

$$X_{4,4} = [1 - F(\Gamma_1^{u2})]^2[1 - F(\Gamma_2^{u2})]^2 \quad (15)$$

Если одна из групп ОИГ связана с конечной цепью, а три остальных с бесконечными, то молекула ОИГ образует один трифункциональный узел с вероятностью

$$\begin{aligned} X_{3,4} = 2[1 - F(\Gamma_1^{u2})]^2[1 - F(\Gamma_2^{u2})]F(\Gamma_2^{u2}) + \\ + 2[1 - F(\Gamma_2^{u2})]^2(1 - F(\Gamma_1^{u2}))F(\Gamma_1^{u2}) \end{aligned} \quad (16)$$

На рис. 1 представлены зависимости изменения содержания в полимере золь-фракции и доли узлов химической спшивки от максимально возможного значения для полимера, получаемого на основе ОИГ-2100 при $r=1$, рассчитанные по полученным уравнениям. Для сравнения показаны кривые, которые получаются без учета эффекта замещения для этой же системы, рассчитанные по данным работы [8].

Как видно, разница в активности Γ_1 и Γ_2 приводит не только к сдвигу положения гель-точки [5], но и сказывается на свойствах формирующейся после гель-точки спицкого полимера, хотя при $r=1$ и полном завершении

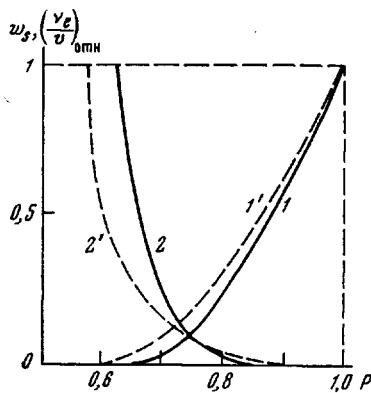


Рис. 1

Рис. 1. Расчет изменения плотности узлов химической спшивки (1, 1') и содержания золь-фракции (2, 2') в полимере на основе ОИГ-2100 при $r=1$ с учетом (1, 2) и без учета разницы в активности Γ_1 и Γ_2 (1', 2')

Рис. 2. Расчет содержания золь-фракции в полностью отверженных полимерах на основе ОИГ-2100 в зависимости от r с учетом (1) и без учета (2) разницы в активности Γ_1 и Γ_2

Рис. 3. Фактическая степень превращения в полимерах на основе ОИГ-2100, рассчитанная по опытным значениям золь-фракции в зависимости от r

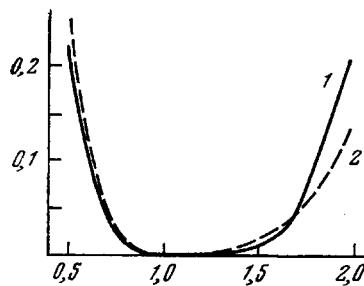


Рис. 2

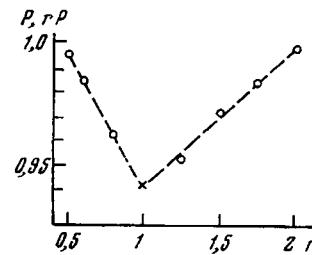


Рис. 3

нии реакции характеристики становятся одинаковыми ($w_s=0$ и плотность узлов спшивки $v_e/v=(v_e/v)_{\max}$).

На рис. 2 представлены кривые изменения содержания в полностью отверженном полимере золь-фракции в зависимости от соотношения реагентов. В этом случае также наблюдаются различия в зависимостях, полученных с учетом и без учета разницы в активности Γ_1 и Γ_2 . Так как активность групп Γ_1 выше, то сначала преимущественно образуется линейный полимер, а затем происходит его спшивка, что должно приводить к уменьшению содержания золь-фракции в полимере. На рис. 2 прослеживается такая зависимость вплоть до $r=1,75$, при более высоких значениях r , которые приближаются к критическому (значение 2,45 рассчитано при $k_2/k_1=0,3$ [1]), содержание золь-фракции становится больше, чем при случайном спшивании.

При точном знании механизма процесса образования спицкого полимера, используя уравнения, связывающие степень превращения с содержанием золь-фракции, по ее опытному значению обратным пересчетом можно определить P и составляющие (P_1 и P_2). Аналитическое решение такой зависимости получить довольно трудно, а вероятно, и вообще невозможно. Поэтому для определения P мы строили графики зависимости w_s от P ,

Характеристики полимеров на основе ОИГ и ДГЭБА

\bar{M}_n ОИГ	r	w_s , %	P_w или rP_w^*	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ (расчет при P (или $rP=1$)	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ (расчет при $(P=P_w)$)	$\frac{v_e}{v} \cdot 10^4$ (опыт)
2100	0,50	22,8	0,996	0,58	0,54	1,15
	0,60	11,6	0,985	1,42	1,23	1,97
	0,80	1,85	0,963	4,11	3,28	3,57
	1,00	0,00	0,942 **	7,16	5,44	5,52
	1,25	0,40	0,953	4,44	3,46	3,72
	1,50	1,72	0,971	2,54	1,98	3,00
	1,75	7,50	0,985	1,16	0,87	1,81
	2,00	20,9	0,999	0,32	0,32	0,83
4000	0,50	—	1,0 ***	0,38	0,38	0,98
	1,00	—	0,95 ***	4,44	3,18	3,45
	2,00	—	1,0 ***	0,18	0,18	0,77

* Если в избытке ДГЭБА, то превращение равно P , а если ОИГ, то — rP .

** Значение получено экстраполированием; *** приближенное значение.

а по ним определяли степень превращения по опытному значению w_s . Результаты такого определения P (или rP) при различных значениях r представлены на рис. 3. Как видно, практически во всех случаях значение степени превращения не достигает единицы. При $r=1$, как следует из рис. 1, $w_s \rightarrow 0$ уже при $P=0,85$, поэтому значение конверсии в этом случае определили линейным экстраполированием.

Найденные значения степени превращения были использованы для расчета плотности узлов химической сшивки (v_e/v) фактически отверженного полимера. В таблице представлены результаты опытного определения w_s и v_e/v , а также расчетные величины конверсии и v_e/v . Как видно, при $r=1$ результаты расчета и опытного определения плотности узлов химической сшивки близки между собой. При r , отличающихся от единицы, наблюдаются существенные отклонения, причем опытные результаты даже превышают максимально возможные для данного соотношения величины. Это, вероятно, связано с возрастающим влиянием возможных в олигомерной системе зацеплений длинных молекул [4], так как в этих случаях резко возрастает длина сегмента между узлами сшивки. При использовании ОИГ-4000 такие различия в расчетных и определенных из опыта v_e/v проявляются еще четче, что дополнительно свидетельствует в пользу возможных зацеплений.

Таким образом, использование положений вероятностного метода позволяет довольно легко получить уравнения для описания свойств полимеров, образующихся при сополиприсоединении реагентов, один из которых имеет парные группы зависимой реакционной способности. На примере полимеров, получаемых на основе ОИГ и ДГЭБА с учетом активности гидразидных групп, показано соответствие результатов расчета золь-фракции и плотности узлов химической сшивки экспериментальным данным. Выведенные уравнения, по-видимому, можно использовать и для других систем, например для полимеров, получаемых из диэпоксидов и диаминов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
27 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

- 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; Бюлл. изобретений, 1976, 48.
- Высокомолекулярные соединения, № 1

2. Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Д. П. Кочетов, Каучук и резина, 1977, № 3, 13.
 3. D. M. French, J. Macromolec. Sci., A11, 643, 1977.
 4. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», гл. 6, 1974.
 5. Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., А21, 2171, 1979.
 6. Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Препринты доклада на Международной конференции по каучуку и резине, Киев, 1978.
 7. E. Cluff, E. Gradding, J. Appl. Polymer Sci., 3, 290, 1960.
 8. D. Miller, C. Macosko, Macromolecules, 9, 206, 1976.
 9. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Высшая школа, 1974.
-

THE INVESTIGATIONS OF THE CHARACTERISTICS
OF CROSS-LINKED POLYMERS ON THE BASIS
OF OLIGODIENEDIHYDRAZIDES AND DIEPOXIDES

Kochetov D. P., Gritsenko F. R.; Grishchenko V. K., Spirin Yu. L.

S u m m a r y

Stochastic calculation approach of the characteristics of cross-linked polymers has been used for the A-copolymerization of reagents, one of which contains the paired dependent groups. The equations derived are used for the calculation of sol-fraction content and the knots density of chemical cross-links in the polymers based on oligodienehydrazides and diepoxides.
