

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Brash, D. J. Layman, J. Biomed. Math. Res., 3, 175, 1969.
2. R. E. Baier, R. C. Dutton, J. Biomed. Mat. Res., 3, 191, 1969.
3. M. Costello, P. Stanezewski, P. Vreisman, T. Lucas, S. Srinivasan, P. N. Sawyer, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 22, 161, 1976.
4. J. L. Brash, S. Unijal, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 22, 161, 1976.
5. S. M. Kim, R. C. Lee, C. Adamson, D. J. Layman, Symposium on Biomedical Applications of Polymers, 33, 2, 1973.
6. К. Н. Попов, И. А. Дегтерев, Г. И. Заиков, Высокомолек. соед., А22, № 7, 1980.
7. Ю. В. Мусеев, Н. К. Боровкова, Н. А. Маркова, Высокомолек. соед., Б19, 3, 1977.

УДК 541.64:542.954

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кочетов Д. П.

Большой практический интерес представляет получение эластичных материалов на основе широко распространенного класса олигомеров, содержащих эпоксидные группы. Находят применение эпоксидные композиции, которые в качестве отвердителя содержат олигодиены с концевыми карбоксильными группами [1]. Недавно нами были получены композиции, в которых отвердителем эпоксидных смол служили олигодиендиgidразиды. Эти композиции обладали в отверженном состоянии хорошим комплексом физико-механических характеристик [2]. Однако в каждом конкретном случае к получаемому полимеру предъявляются свои, определенные требования, поэтому возникает необходимость в регулировании свойств получаемых полимеров целенаправленным синтезом. Для подобных композиций нередко требуется повышение эластичности.

Деформируемость трехмерных полимеров определяется в основном плотностью узлов спшивки [3]. Добиться ее понижения можно различными путями: увеличением молекулярной массы применяемых олигомеров, изменением соотношения реагентов или введением удлинителей цепи. Увеличить молекулярную массу олигомеров можно только до некоторого предела, так как при этом резко возрастает вязкость [4] и композиция может стать непригодной для переработки. При изменении соотношения реагентов происходит не только уменьшение плотности узлов спшивки, но и возрастает содержание золь-фракции [5], что значительно ухудшает свойства получаемых полимеров, так как при этом увеличивается остаточная деформация и появляются такие нежелательные явления, как липкость. Принципиальных различий в зависимостях, описывающих полимеры в первом и втором случае, нет; для композиций на основе олигодиендиgidразидов и эпоксидных смол соответствующие уравнения были получены нами ранее [6, 7].

В настоящей работе рассмотрен третий случай — формирование трехмерных полимеров на основе диэпоксидов и олигодиендиgidразидов или подобных систем, когда один из реагентов имеет парные зависимые группы, в присутствии удлинителей цепи. Как известно [5], введение в полимеризующуюся систему удлинителей цепи приводит не только к изменению свойств конечного продукта, но и изменяет положение гель-точки, что также необходимо учитывать при их использовании.

Для расчета положения гель-точки, плотности узлов спшивки и содержания золь-фракции применили вероятностный метод [8, 9]. Особенности

расчета указанных характеристик вероятностным методом для композиций на основе олигодиенгидразидов и диэпоксидов, обусловленные зависимой активностью исходных и замещенных гидразидных групп Γ_1' и Γ_1'' соответственно, приведены в работах [6, 7]; активность эпоксидных групп при этом считали равной.

При расчете характеристик композиций в присутствии добавок удлинятелей цепи необходимо учитывать не только разницу в активности Γ_1' и Γ_1'' , но и их отличие от групп удлинятеля Γ_2' и Γ_2'' . В качестве удлинятелей цепи в рассматриваемой системе можно использовать различные соединения аминного типа, которые могут иметь как независимые группы (N,N' -замещенные диамины, замещенные дигидразиды), так и зависимые (первичные амины, гидразиды), что также скажется на характеристиках полимеризующейся композиции.

Система уравнений, определяющих составляющие средневесовой молекулярной массы \bar{M}_w , согласно работам [6, 8], с учетом перечисленных выше факторов в случае удлинятеля цепи, имеющего зависимые группы, может быть записана в следующем виде:

$$E(w_{\Gamma_i}^{k_3}) = P_i^j E(w_{\Theta}^B) \quad (1)$$

$$E(w_{\Theta}^B) = M_{\Theta} + E(w_{\Theta}^{k_3}) \quad (2)$$

$$E(w_{\Theta}^{k_3}) = \frac{rP_0^0}{\sum_i \rho_i P_i'} \sum_i \rho_i P_i' E(w_{\Gamma_i'}^B) \quad (3)$$

$$E(w_{\Gamma_i'}^B) = M_{\Gamma_i} + \left(\frac{f_i}{2} - 1 \right) (w_{\Gamma_i'}^{k_3}) + \left[\left(\frac{f}{2} - 1 \right) P_i' + 1 \right] E(w_{\Gamma_i''}^{k_3}), \quad (4)$$

где $E(w^{k_3})$ и $E(w^B)$ — ожидаемая масса, присоединенная к соответствующей группе (Γ — гидразидная, Θ — эпоксидная) в направлении «из молекулы» в «внутрь молекулы» соответственно; P_i^j — степень превращения групп Γ_i^j ($j=I, II$; $i=1, 2 \dots$ в зависимости от числа компонентов, имеющих группы одинаковой природы Γ , отличающиеся по своей активности); M_{Θ} , M_{Γ_i} — молекулярные массы эпоксида и гидразидов соответственно; ρ_i — эквивалентная доля соответствующего гидразида (амина); r — эквивалентное соотношение гидразидных (аминных) и эпоксидных групп ($r = \Sigma 2\rho_i \Gamma_i / \Theta_0$); f_i — функциональность i -го гидразида; P_0^0 — общее превращение гидразидных (аминных) групп.

Соотношение между превращениями соответствующих групп определяется материальным балансом и кинетическими уравнениями для параллельных и последовательно-параллельных реакций [10].

Уравнение гель-точки, как показано в работе [6], определяется из условия равенства нулю главного определителя системы линейных уравнений (1)–(4)

$$1 - \frac{rP_0^0}{\sum_i \rho_i P_i'} \sum_i \rho_i P_i' [(f-2)P_i^0 + P_i''] = 0 \quad (5)$$

В случае тетрафункционального спивающего агента и бифункционального удлинятеля (соответственно ди- и моногидразидов, или аминов) уравнение (5) преобразуется к виду

$$1 - \frac{rP_0^0}{\rho P_1' + (1-\rho) P_2'} [\rho P_1' (2P_1^0 + P_1'') + (1-\rho) P_2' P_2''] = 0 \quad (6)$$

Если активности Γ_1' и Γ_2' , Γ_1'' и Γ_2'' соответственно равны между собой, что подразумевает равенство $P_1' = P_2'$ и $P_1'' = P_2''$, то уравнение гель-точки значительно упрощается

$$1 - rP_0^0 [2\rho P_0^0 + P_1''] = 0 \quad (7)$$

При использовании удлинителя цепи, имеющего независимые группы, уравнение гель-точки получается из системы линейных уравнений, аналогичных (1) – (4)

$$1 - \frac{rP_0^0}{\rho P_1' + (1-\rho)P_2} [\rho P'_1(2P_1^0 + P_1'') + (1-\rho)(P_2)^2] = 0 \quad (8)$$

Анализ полученных уравнений (6) – (8) показывает, что при фиксированном ρ наименьшее превращение в гель-точке можно получить только при равной активности соответствующих групп удлинителя и спивающего агента, т. е. при условиях, удовлетворяющих уравнению (7). При любых других условиях превращение в гель-точке обязательно должно увеличиваться.

Так как соотношения между P_i^j зависят (как минимум) от трех параметров – активностей групп удлинителя и спивающего агента, а также эффекта замещения в каждом из них, то невозможно получить какие-либо обобщенные точные аналитические или графические зависимости положения гель-точки. Полученные уравнения можно применять для конкретных систем, в которых указанные параметры фиксированы как для прямого расчета гель-точки, так в некоторых случаях и для обратных, например для определения функциональности или относительной активности какой-либо пары групп.

Расчет плотности узлов спивки и содержания золь-фракции в отверженном полимере по методу [9] основывается на вычислении вероятности того, что произвольно выбранная группа окажется связанной с цепями конечных размеров. Особенности расчета в случае парных зависимых групп приведены в работе [7]. Связь таких вероятностей для различных типов групп между собой и с P_i^j определяется согласно работам [7, 9] следующей системой уравнений:

$$F(\Gamma_i^{(ns)}) = P_i^j F(\Theta^B) + 1 - P_i^j \quad (9)$$

$$F(\Theta^B) = F(\Theta^{ns}) \quad (10)$$

$$F(\Theta^{ns}) = \frac{rP_0^0}{\sum_i \rho_i P_i'} \sum_i \rho_i P_i' F(\Gamma_i'^B) + 1 - rP_0^0 \quad (11)$$

$$F(\Gamma_i'^B) = \sum_{g=1}^{g=f/2} (P_i')^{g-1} (1 - P_i')^{f/2-g} F^g(\Gamma_i'^{ns}) F(\Theta^B)^{g-1} \quad (12)$$

Решение системы уравнений (9) – (12) находится после преобразования ее к уравнению с одним неизвестным. В случае использования четырехфункционального спивающего агента и удлинителя с зависимыми группами решение имеет следующий вид:

$$F(\Theta^B) = \frac{1}{2} - \frac{1}{P_1''} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{P_1' P_1''} \left[1 - \frac{1 - \frac{1 - \rho_1}{\rho_1} P_2'/P_1'}{rP_0^0 P_1''} + \frac{1 - \rho}{\rho} \cdot \frac{P_2' P_2''}{P_1' P_1''} \right]} \quad (13)$$

Если удлинитель содержит независимые группы, то

$$F(\Theta^{ns}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{P_1''} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{P_1' P_1''} \left[1 - \frac{1 - \frac{1 - \rho_1}{\rho_1} P_2'/P_1'}{rP_0^0 P_1''} + \frac{1 - \rho_1}{\rho_1} \cdot \frac{P_2''}{P_1' P_1''} \right]} \quad (14)$$

Вероятность конечности цепей, присоединенных к другим группам, получается подстановкой выражений (13) или (14) в уравнения (9)–(12). Если $P_1' = P_2'$ и $P_1'' = P_2''$, то уравнение (13) значительно упрощается

$$F(\mathcal{E}^{iz}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{P_1''} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{\rho P_1' P_1''} \left[\frac{1}{r P_0'' P_1''} - 1 \right]} \quad (15)$$

Правильность уравнений (13)–(15) можно проверить, подставив значение $F(\mathcal{E}^{iz}) = 1$; после преобразований получается соответствующее уравнение гель-точки [9].

Содержание золь-фракции, по данным работ [7, 9], находим как произведение вероятности выбора данной группы, которая численно равна весовой доле молекул данного типа в смеси, на вероятность того, что данная группа в обоих направлениях (внутрь и из молекулы) связана с конечными цепями

$$w_s = w_3 F^2(\mathcal{E}^{iz}) + w_{\Gamma_1} F(\Gamma_1^{iz}) F(\Gamma_1'^B) + w_{\Gamma_2} F(\Gamma_2^{iz}) \cdot F(\Gamma_2'^B) \quad (16)$$

Максимально возможное число узлов спшивки, которое может образоваться в полностью отверженном полимере при эквивалентном соотношении реагентов ($r=1$), определяется концентрацией разветвляющего агента. При неполном прохождении реакции или при $r \neq 1$ количество узлов спшивки уменьшается. С помощью вероятности конечности цепей, присоединенных к спивающему агенту, можно рассчитать долю образовавшихся узлов от максимально возможного количества [9]

$$x = [1 - F(\Gamma_1^{iz})]^2 [1 - F(\Gamma_1'^B)]^2 + [1 - F(\Gamma_1^{iz})]^2 \times \\ \times [1 - F(\Gamma_1'^B)] F(\Gamma_1'^B) + [1 - F(\Gamma_1^{iz})] [1 - F(\Gamma_1'^B)]^2 F(\Gamma_1'^B) \quad (17)$$

Уравнение (17) получается при условии, что молекула спивающего агента может образовывать или два, или один трифункциональный узел. Отсюда плотность узлов спшивки

$$(v_e/v)_{\text{теор}} = 2C_4 \cdot x, \quad (18)$$

где C_4 – концентрация четырехфункционального спивающего агента.

При известных кинетических параметрах элементарных реакций, лежащих в основе отверждения, выведенные соотношения могут быть использованы для прогнозирования свойств получаемых полимеров, которые легко проверить экспериментально. Возможно использование полученных уравнений и для других целей, например по зависимости содержания золь-фракции от превращения и ее экспериментальному значению можно определить степень завершенности реакции в фактически отверженном полимере, или оценить долю бесфункциональных молекул.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Доклад на Международной конференции по каучуку и резине, сб. препринтов, Киев, 1978.
- Ф. Р. Гриценко, Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, Д. П. Кочетов, Каучук и резина, 1977, № 3, 13.
- Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
- D. M. French, Rubber. Chem. Technol., 42, 71, 1969.
- P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
- Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Высокомол. соед., A21, 2171, 1979.
- Д. П. Кочетов, Ф. Р. Гриценко, В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Высокомол. соед., A22, 29, 1980.
- C. Macosko, D. Miller, Macromolecules, 9, 199 1976.
- D. Miller, C. Macosko, Macromolecules, 9, 206, 1976.
- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974.