

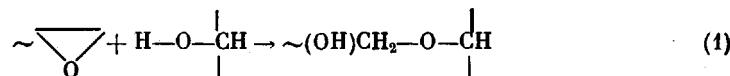
УДК 541(64+127):547.551

**КИНЕТИКА ВТОРИЧНОЙ РЕАКЦИИ В СЕТЧАТОМ ПОЛИМЕРЕ  
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ  
И АРОМАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДОВ**

*Киуняниц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л.,  
Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В.,  
Ениколопян Н. С.*

Изучена кинетика реакции между гидроксильными и эпоксидными группами в густосшитом сетчатом полимере, полученным на основе ароматических аминов при избыточной концентрации эпоксида по сравнению со стехиометрическим соотношением. Показано, что  $T_c$  полимера определяется степенью превращения эпоксидных групп во вторичной реакции и линейно растет с увеличением глубины процесса. Повышение  $T_c$  существенно отражается на кинетике реакции эпоксид — гидроксил в эпоксиаминном густосшитом полимере.

Ранее было показано, что в полимерных сетках на основе диглицидилилого эфира резорцина (ДГЭР) и *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) при избыточных по сравнению со стехиометрической концентрациях эпоксидных групп возможна вторичная реакция между непрореагировавшими эпоксидными группами и образовавшимися в результате первичной реакции отверждения OH-группами [1]



Вследствие данной реакции существенно повышается связанность сетчатой структуры полимера, что в значительной степени отражается на его физико-механических свойствах. Представляется необходимым изучить кинетику реакции эпоксид — гидроксил в густосшитом сетчатом полимере; ранее таких исследований не проводилось.

ДГЭР и *m*-ФДА очищали вакуумной перегонкой при давлении 300 Па и температурах 150 и 170° соответственно. После смешения ДГЭР и *m*-ФДА при 80° систему отверждали при 70° в течение 13 ч. В этих условиях взаимодействие эпоксид — амин, ведущее к образованию сетчатого полимера, имеет 100%-ную степень превращения NH-групп и не сопровождается побочными реакциями [2]. Исследовали полимеры с исходными мольными соотношениями ДГЭР : *m*-ФДА = 2,6; 2,8 и 3 (или эпоксидная группа : NH-группа = 1,3; 1,4 и 1,5 (соответственно полимеры А, В, С)).

Кинетику вторичной реакции в полученных полимерах исследовали калориметрическим методом на образцах массой 0,5 г в ампулах в атмосфере аргона. Скорость тепловыделения измеряли в изотермических условиях на калориметре ДАК-1-1 в диапазоне 100–150°. Ошибка в определении скорости тепловыделения составляла 3–5%, суммарного тепловыделения – 10%.

Температуру стеклования  $T_g$  определяли с помощью сканирующих микрокалориметров ДСМ-2М и ДЮПОН-910 при скоростях сканирования 16 и 20 град/мин соответственно с абсолютной ошибкой  $\pm 2^\circ$ .  $T_c$  полимеров А, В, С составили соответственно 95, 70 и 70°.

Инфракрасные спектры полимеров (в виде пленок толщиной 10–15 мкм) снимали на приборе «Дитжитлаб FTS-15-C». Концентрацию эпоксидных групп контролировали по интенсивности полосы валентных колебаний С—О при 910  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 1 представлены кинетические кривые вторичной реакции в полимере А в координатах тепловыделение — продолжительность реакции. Для такой зависимости характерен монотонный рост с последующим асимптотическим приближением к предельному при данной температуре опыта значению. Начальные скорости тепловыделения увеличиваются с ростом

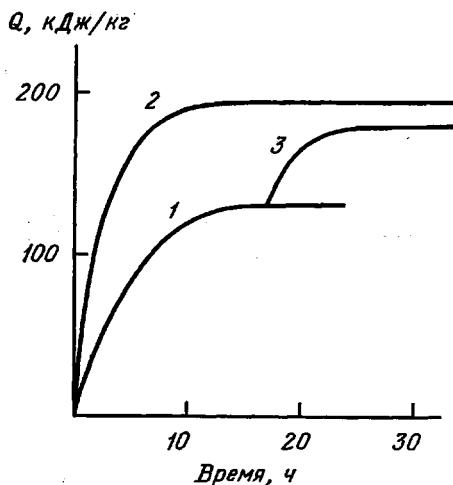


Рис. 1. Зависимость тепловыделения от времени для полимера А при 130 (1), 150 (2), 130–150° (3).

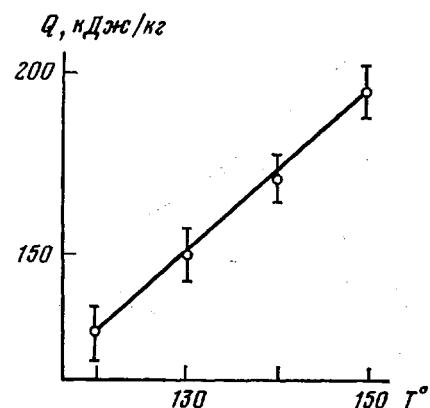


Рис. 2. Зависимость предельного тепловыделения от температуры реакции для полимера А.

температуры. Определенная из уравнения Аррениуса эффективная энергия активации вторичной реакции составляет 58 кДж/моль, что практически совпадает с энергией активации реакции эпоксид — амин [3].

Величина предельного тепловыделения увеличивается с повышением температуры (рис. 2). При этом причиной замедления реакции не является расход эпоксидных групп. Так, на рис. 3 представлены ИК-спектры образцов, достигших предельного тепловыделения при 120 и 150° (кривые 2 и 4). По приблизительным оценкам концентрация непрореагировавших эпоксидных групп при температуре реакции 120° составляет 60%, а при 150° — не более 10% от исходной (рис. 3, кривая 1). Если образец, достигший предельного при 120° тепловыделения, поместить в термостат при 150°, то выделяется тепло, соответствующее разности предельных тепловыделений при 120 и 150° (рис. 1, кривая 3). По всей видимости, в таком «запределивании» реакции, в аддитивности предельного тепловыделения по температуре существенную роль играет уменьшение молекулярной подвижности, т. е. «застекловывание» полимера в процессе вторичной реакции. При повышении температуры полимер «расстеклевывается», молекулярные подвижности размораживаются, и реакция вновь начинает протекать с заметной скоростью.

Поскольку «застекловывание» существенно влияет на вторичную реакцию в сетчатом полимере, которая в свою очередь приводит к повышению  $T_c$ , необходимо выяснить влияние реакции на  $T_c$  полимера. Оказалось, что  $T_c$  полимерной сетки линейно растет с увеличением степени превращения эпоксидных групп во вторичной реакции. На рис. 4 представлена зависимость  $T_c$  полимера А от тепловыделения, а следовательно, и от степени превращения эпоксидных групп для трех различных температур реакции. В пределах ошибки при одном и том же тепловыделении значения  $T_c$  для всех трех температур реакции совпадают. Таким образом,  $T_c$  не зависит от способа достижения данной глубины реакции, а определяется лишь значением степени превращения эпоксидных групп во вторичной реакции. Аналогичная картина наблюдалась и для других рассмотренных полимеров.

Тепловой эффект вторичной реакции можно определить только при 100%-ной степени превращения эпоксидных групп, так как точное определение количества непрореагировавших эпоксидных групп в полимере невозможно из-за больших ошибок химических и физических методов исследования. Поскольку  $T_c$  не зависит от температуры опыта  $T$ , а линейно связана с глубиной реакции, последняя может быть рассчитана по величине  $T_c$  полимера. Достижение предельного значения температуры стеклования полимера  $T_{c\infty}$ , не зависящего ни от продолжительности, ни от температуры

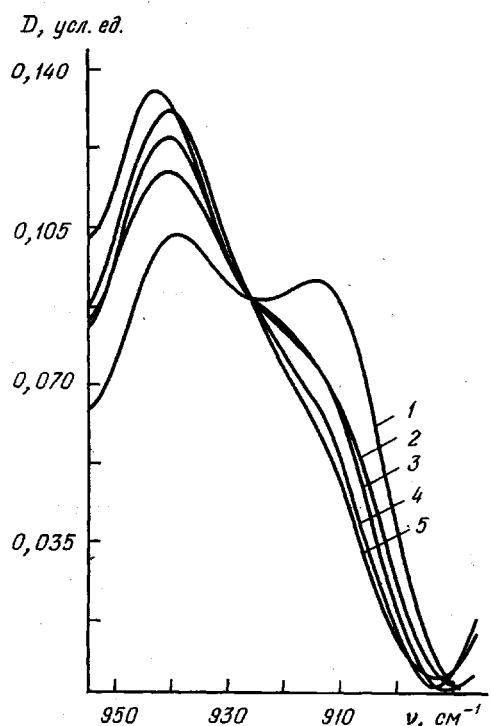


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры образцов полимера А: 1 – исходный образец; 2–5 – образцы, посттвержденные при 120 (2), 130 (3), 150 (4) и 170° (5)

Рис. 4. Зависимость  $T_c$  от тепловыделения для полимера А при 120 (1), 130 (2) и 150° (3)

Рис. 5. Зависимость скорости тепловыделения и  $T_c$  полимера С от времени при 150° (крестики – результаты расчета по схеме (2))

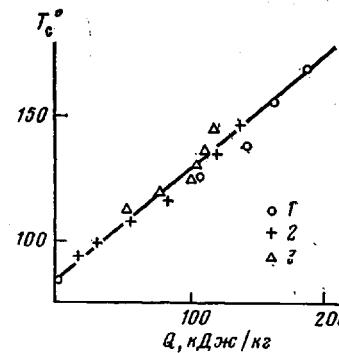


Рис. 4

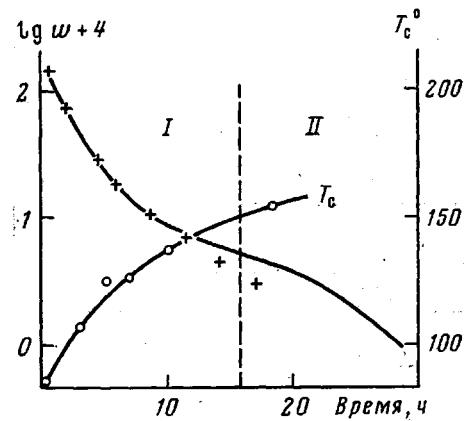


Рис. 5

опыта при отсутствии окислительной и термической деструкции, указывает, по-видимому, на 100%-ную глубину реакции. Диффузионные ограничения реакции, вызванные «застекловыванием» полимера, можно устраниТЬ повышением температуры опыта (рис. 1, 2). С этой целью реакцию проводили в интервале температур 160–200° 6 и 16 ч для полимера А, 16 и 40 ч для полимера С. В выбранных условиях опыта термодеструкционные процессы не влияют на физико-механические свойства полимера [4]. Как видно из таблицы, максимальная температура стеклования полимера равна 182°.

Таким образом, постоянное значение  $T_c$ , достигнутое при достаточной продолжительности нагревания в диапазоне температур 170–200°, может свидетельствовать о полном расходе эпоксидных групп в этих условиях. Рассчитанный тепловой эффект реакции по величине  $T_{\infty}=182^\circ$  составляет 117 кДж/моль. Заметим, что это значение является усредненным для условий  $T_c > T$  и  $T_c < T$ .

Как видно из уравнения реакции (1), концентрация OH-групп в ходе вторичной реакции не изменяется. Исходя из структуры образовавшихся цепей, содержащих вторичные гидроксильные группы, можно предположить, что активность первичных и вторичных OH-групп в реакции с эпоксидными группами практически одинакова. Таким образом, процесс можно описать уравнением первого порядка, а все кинетические кривые представить в виде полулогарифмических анаморфоз в координатах  $\lg w$  – время. Любое отклонение таких зависимостей от линейности может трактоваться как эффект влияния полимерной сетки.

Для анализа кинетики реакции в условиях  $T_c < T$  (рис. 5, зона I) предположили, что подвижности различных фрагментов сетчатого полимера пропорциональны свободному объему  $V_c$ , который в свою очередь линейно связан с разностью между  $T$  и  $T_c$  полимера. Как показано выше,  $T_c$  прямо пропорциональна степени превращения эпоксидных групп во вторичной реакции. Таким образом, эффективная константа процесса зависит от глубины реакции.

$$-\frac{d[\mathcal{E}]}{dt} = k[\mathcal{E}]; \quad k = \beta V_c = \delta(T - T_c) = \delta(T - T_{c\infty} + \mu[\mathcal{E}]), \quad (2)$$

где  $k$  — константа процесса,  $[\mathcal{E}]$  — концентрация эпоксидных групп,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\mu$  — коэффициенты пропорциональности. Расчет показал, что предложенная схема удовлетворительно описывает начальный участок кинетической кривой в случае, если температура опыта больше  $T_c$  полимера.

Значения  $T_c$  полимера в зависимости от условий проведения вторичной реакции

Полимер	Время реакции, ч	$T_c^0$ при температуре опыта				
		160°	170°	180°	190°	200°
A	6	155	175	178	179	182
	16	172	182	182	183	175
C	16	153	176	178	178	181
	40	—	183	183	182	180

В исследованном диапазоне 100–150° начальные  $T_c$  образцов полимеров (95° для полимера A, 70° для B и C) были ниже температуры опыта, а конечные превышали  $T$  на 25°. Застекловывание полимера должно отразиться на характере кинетической кривой. Действительно, резкое падение скорости процесса вследствие уменьшения интенсивности молекулярных движений соответствует равенству  $T_c$  и  $T$  (рис. 5, участок II).

При малой разнице между исходной  $T_c$  полимера и температурой опыта участок I кинетической кривой ( $T_c < T$ ) может слабо отличаться от прямой, как, например, для образца C при температурах ниже 130° или для образца A во всем исследованном диапазоне температур. При большей разнице  $T$  и исходной  $T_c$  кривизна участка I проявляется отчетливо (например, в случае образца A при 170° или образца C при 130° и выше). Однако резкое уменьшение скорости реакции начинается во всех случаях в момент совпадения температур стеклования и опыта.

При температурах меньше  $T_c - 25^\circ$  процесс прекращается лишь при полном «замораживании» подвижностей всех элементов полимерной сетки, обеспечивающих реакцию, что соответствует нижней температурной границе  $\alpha$ -перехода. Именно из-за размытости  $\alpha$ -перехода по температуре (его ширина достигает 40–50°) предельная температура стеклования, достигнутая при данной температуре опыта, отличается от температуры опыта. Как подтверждение вышесказанного следует рассматривать хорошую корреляцию этой разницы с полушириной  $\alpha$ -перехода. Аналогичную картину наблюдали и для первичной реакции отверждения [5, 6]. Это дает возможность предположить, что увеличение температуры стеклования играет существенную роль в кинетике реакций, приводящих к увеличению связности сетчатых полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жорина Л. А., Кнунянц М. И., Нечволовадова Е. М., Владимирос Л. В., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 219, № 1, с. 811.
2. Веденяпина Н. С., Кузнецова В. Г., Иванов В. В., Зеленецкий А. Н., Плохотская Л. А., Ракова Г. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 9, с. 1956.
3. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I., Kambe H. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 6, p. 1357.
4. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 360.
5. Lunak S., Vladka J., Dusek K. Polymer, 1978, v. 19, № 8, p. 931.
6. Oleynik E. F. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 1567.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14.VII.1982

## KINETICS OF SECONDARY REACTION IN NETWORK POLYMER ON THE BASIS OF AROMATIC DIAMINES AND AROMATIC EPOXIDES

*Knunyants M. I., Salamatina O. B., Akopyan Ye. L.,  
Zhorina L. A., Zelenetskii A. N., Prut E. V.,  
Yenikolopyan N. S.*

### Summary

The kinetics of the reaction between hydroxyl and epoxide groups in dense cross-linked network polymer synthesized from aromatic amines with excessive concentration of epoxide comparing with stoichiometric ratio has been studied.  $T_g$  of the polymer is shown to depend only on the degree of conversion of epoxide groups in secondary reaction and is increased linearly during the process. Enhancing of  $T_g$  affects essentially the kinetics of the reaction of epoxide and hydroxyl groups in epoxyamine dense network polymer.