

УДК 541.64:542.954

**ВКЛАД РЕАКЦИЙ ЭПОКСИД — ГИДРОКСИЛ В ОБРАЗОВАНИЕ
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ И ДИЦИАНДИАМИДА**

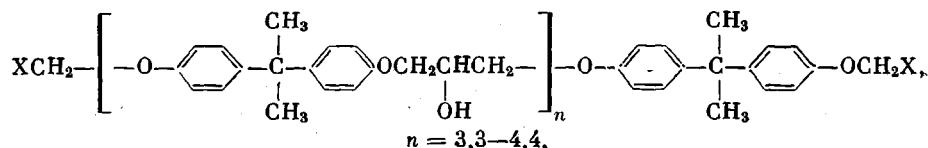
Маркевич М. А., Иржак В. И.

Установлено, что отверждение эпоксидных олигомеров под действием дициандиамида протекает как по реакции эпоксид — амин, так и по реакции эпоксид — гидроксил. Предложен способ определения скоростей этих реакций на основании кинетических данных. Методом теории ветвящихся процессов рассчитана молекулярная структура сетчатых полимеров при различном соотношении реакций спшивания эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил, а также с учетом возможной побочной реакции, в результате которой эпоксидные группы превращаются в нефункциональные.

Образование сетчатых полимеров на основе эпоксидных олигомеров и диаминов происходит в результате реакций эпоксидных групп с амино- и гидроксильными группами. Соотношение скоростей этих реакций определяется главным образом строением амина. Например, в случае ароматических аминов: *m*-фенилendiамин [1, 2], диаминодифенилсульфон [3], диаминопиридин [4] и другие — реакция эпоксид — амин преобладает вплоть до температуры 100°, тогда как реакция эпоксид — гидроксил эффективно идет лишь при более высоких температурах, и вклад этой реакции в процессе сеткообразования оказывается существенным только при избыточных количествах эпоксидных групп по сравнению с аминными [5, 6]. Можно считать, что при отверждении эпоксидов ароматическими аминами реакции эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил протекают последовательно. Иная ситуация реализуется при отверждении эпоксидов алифатическими аминами: в этом случае реакции эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил идут параллельно, и соотношение их скоростей определяется строением алифатического амина [7, 8]. Возможность регулирования соотношения скоростей изменением температуры отверждения весьма ограничена, так как энергии активации реакций эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил близки и равны 50—58 кДж/моль [6, 9]. В литературе отсутствуют данные о соотношении скоростей этих реакций, хотя такая информация важна, поскольку структура образующейся сетки существенным образом зависит от соотношения скоростей реакций, приводящих к спшиванию системы.

В настоящей работе предложен способ определения скоростей реакций эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил на основании кинетических данных; изложен также способ расчета молекулярной структуры сетчатых полимеров методом теории ветвящихся процессов с учетом реакции эпоксид — гидроксил при различном соотношении скоростей реакции спшивания.

В качестве объекта исследования были выбраны восемь образцов различных эпоксидиановых олигомеров структуры



где Х – концевые эпоксидные или α -гликолевые группы $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})$. Характеристики олигомеров представлены в таблице. Отверждение эпоксидов проводили с помощью дициандиамида, четырехфункционального спивающего агента, в присутствии гексаметилентетрамина как ускорителя, взятых в количествах 1,5 и 1,1 вес.% соответственно. Исходные концентрации ускорителя и отвердителя во всех композициях были постоянными и равными 0,172 и 0,078 моль/л соответственно; изменение соотношения эпоксид:амин осуществляли за счет различия в эпоксидных числах исходных олигомеров, и это соотношение менялось от 1,55 до 0,84 для различных композиций (дициандиамид является четырехфункциональным агентом).

Кинетику отверждения исходных композиций определяли калориметрически на микрокалориметре ДАК-1-1 при 70–130°. Реакция эпоксид – группа NH катализируется гидроксильными группами. В данном случае их концентрация достаточно велика (каждая олигомерная молекула содержит в среднем 4,5–5,5 гидроксильных групп), и в результате скорость тепловыделения максимальна в самом начале реакции. Уменьшение скорости тепловыделения происходит за счет расхода реагентов.

Показано, что скорость реакции прямо пропорциональна исходной концентрации эпоксидных групп, и при температурах выше 100–110° реакция идет до полной конверсии по эпоксидным группам; тепловой эффект отверждения составляет 101 кДж/моль. В системах 1–6 (таблица) концентрация эпоксидных групп больше, чем групп NH, поэтому можно с уверенностью утверждать, что отверждение происходит как по реакции эпоксид – амин, так и по реакции эпоксид – гидроксил.

Скорости расхода эпоксидных ($\dot{\Theta}$) и аминогрупп (\dot{A}) даются уравнениями

$$W = -\frac{d[\Theta]}{dt} = k_1[\Theta][A] + k_2[\Theta] \quad (1)$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[\Theta][A], \quad (2)$$

где k_1 , k_2 – соответствующие эффективные константы скорости реакций. Значения k_1 и k_2 пропорциональны концентрации гидроксильных групп, которую будем считать постоянной; кроме того, k_2 пропорциональна суммарной концентрации гексаметилентетрамина и дициандиамида. В уравнении (1) второй член отражает расход эпоксидных групп как в реакции с гидроксильными группами, так и в реакции изомеризации.

На рис. 1 приведены анаморфозы кинетических кривых расхода эпоксидных групп. Вид анаморфоз необычен: они состоят из двух участков, причем левая ветвь представляет собой прямую, практически параллельную оси ординат, и она отражает расход эпоксидных групп на глубоких стадиях преимущественно по реакции с гидроксильными группами; правая ветвь анаморфозы соответствует параллельно протекающим реакциям эпоксид – амин и эпоксид – гидроксил.

По значениям отсечений левой ветви анаморфоз на оси ординат при 100–130° была рассчитана энергия активации реакции эпоксид – гидроксил, равная 54±8 кДж/моль. Рассчитанная по начальным скоростям, энергия активации брутто-реакции (50±4 кДж/моль) близка к энергии активации реакции эпоксид – группа NH [9]. Соотношение начальных скоростей реакций эпоксид – группа NH и эпоксид – группа OH для данных систем равно 3 : 1.

Характеристики исходных олигомеров и значения вероятностей для случая последовательного и параллельного протекания реакций

Система, №	M_n	$[\Theta]_0$, моль/л	$k_2 \ll k_1 [A]_0$			$k_2/k_1 [A]_0 = 1/3$		
			α_A	$\alpha_{\Theta A}$	α_Γ	α_A	$\alpha_{\Theta A}$	α_Γ
1	1535	1,02	1,00	0,67	0,090	0,85	0,58	0,107
2	1441	0,97	1,00	0,71	0,072	0,83	0,59	0,093
3	1540	0,92	1,00	0,74	0,064	0,82	0,59	0,094
4	1389	0,85	1,00	0,81	0,040	0,76	0,62	0,073
5	1231	0,87	1,00	0,79	0,040	0,77	0,61	0,068
6	1212	0,76	1,00	0,91	0,014	0,70	0,64	0,054
7	1256	0,66	0,95	1,00	0,00	0,63	0,66	0,046
8	1373	0,55	0,79	1,00	0,00	0,54	0,68	0,039

Рассмотрим подробнее кинетическую схему процесса. Решение системы (1), (2) при полной конверсии эпоксидных групп имеет вид

$$\frac{[\mathcal{E}]_0 - [A]_\infty}{[A]_0} = - \frac{[A]_\infty}{[A]_0} - \frac{k_2}{k_1[A]_0} \ln \left\{ \frac{[A]_\infty}{[A]_0} \right\} \quad (3)$$

где $[A]_\infty$ — предельная концентрация аминогрупп. Если реакция эпоксидных групп с аминогруппами протекает гораздо интенсивнее чем с гидроксильными (например, в случае ароматических аминов [6]), то вторым

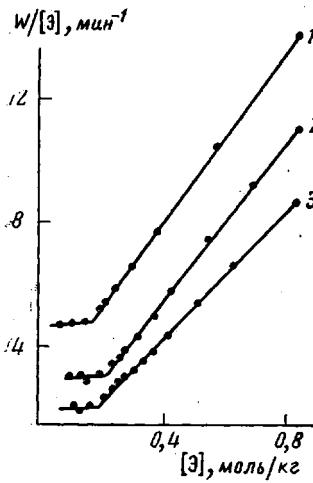


Рис. 1

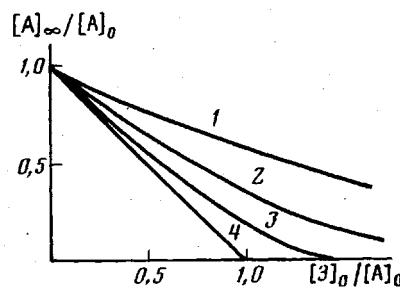


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости $W/[\mathcal{E}]$ от текущей концентрации $[\mathcal{E}]$ эпоксидных групп при 120 (1), 110 (2) и 100° (3); $[\mathcal{E}]_0=0,87$; $[\text{NH}]=0,69$ моль/кг

Рис. 2. Зависимость предельной относительной концентрации аминогрупп $([A]_\infty/[A]_0)$ от соотношения исходных функциональных групп $([\mathcal{E}]_0/[A]_0)$ при параллельно (1—3) и последовательно протекающих реакциях (4) эпоксидных групп с аминными и гидроксильными группами $k_2/k_1[A]_0=1$ (1), $1/3$ (2) и $1/10$ (3)

членом в правой части уравнения (3) можно пренебречь: реакция идет до полного расхода функциональных групп, находящихся в недостатке. В этом случае $[A]_\infty=0$, если $[\mathcal{E}]_0 > [A]_0$ и $[A]_\infty=[A]_0 - [\mathcal{E}]_0$, если $[\mathcal{E}]_0 < [A]_0$. При одновременном расходе эпоксидных групп по обеим реакциям: эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил, предельная концентрация группы NH зависит от соотношения скоростей этих реакций, и ее значение определяется уравнением (3). Зависимости отношения $[A]_\infty/[A]_0$ от соотношения исходных концентраций функциональных групп $[\mathcal{E}]_0/[A]_0$ при различных значениях соотношения $k_2/k_1[A]_0$ приведены на рис. 2. Соотношение скоростей $k_2 : k_1[A]_0 = 1 : 3$ (рис. 2, кривая 2) имеет место в нашем случае отверждения эпоксидных олигомеров дициандиамидом.

Рассчитаем концентрацию эластически активных цепей сетки с учетом всех возможных каналов расходования эпоксидных групп. Расчет проведен с использованием аппарата теории ветвящихся процессов [10, с. 124].

Введем параметры α_A , $\alpha_{\mathcal{E}A}$ и α_G , представляющие собой вероятности того, что аминогруппа прореагировала с эпоксидной, эпоксидной с амино- и гидроксильной группами соответственно. Эти параметры отражают особенности формирования сетчатой структуры, и именно они используются в теории ветвящихся процессов.

В случае последовательных реакций эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил вероятности задаются формулами

$$\alpha_A = \begin{cases} 1, & \text{если } [\mathcal{E}]_0 > [A]_0 \\ [\mathcal{E}]_0/[A]_0, & \text{если } [\mathcal{E}]_0 < [A]_0 \end{cases}$$

$$\alpha_{\Theta A} = \begin{cases} [A]_0 / [\Theta]_0, & \text{если } [\Theta]_0 > [A]_0 \\ 1, & \text{если } [\Theta]_0 < [A]_0 \end{cases}$$

$$\alpha_{\Gamma} = \begin{cases} \frac{[\Theta]_0 - [A]_0}{mN}, & \text{если } [\Theta]_0 > [A]_0 \\ 0, & \text{если } [\Theta]_0 < [A]_0 \end{cases} \quad (4)$$

где N — число олигомерных цепей, m — среднее число гидроксильных групп, приходящихся на одну молекулу исходного олигомера после взаимодействия его концевых эпоксидных групп с группами NH.

При параллельном протекании реакций эти вероятности даются формулами

$$\alpha_A = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_0}, \quad \alpha_{\Theta A} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[\Theta]_0}, \quad \alpha_{\Gamma} = \frac{[\Theta]_0 - [A]_0 + [A]_\infty}{mN} \quad (5)$$

где $[A]_\infty$ определяется выражением (3).

Рассчитанные по уравнениям (4) и (5) значения α_A , $\alpha_{\Theta A}$ и α_{Γ} для обоих предельных случаев приведены в таблице.

Вычислим концентрацию эластически активных цепей в системе с учетом всех возможных реакций. В основу расчета положим аппарат теории ветвящихся процессов.

Запишем систему производящих функций вероятностей, описывающую структуру сетки в случае возможности протекания реакций эпоксидной группы как с амино-, так и с гидроксильной группой. Для звеньев в нулевом поколении она имеет вид

$$F_{A0} = (1 - \alpha_A + \alpha_A X)^4,$$

где $X = n_1 x_1 + n_2 x_2$.

$$F_{20} = [\beta(1 - \alpha_{\Theta A}) + (1 - \alpha_{\Theta A})(1 - \beta)z + \alpha_{\Theta A}y]^2 [1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^m$$

$$F_{10} = [\beta(1 - \alpha_{\Theta A}) + (1 - \alpha_{\Theta A})(1 - \beta)z + \alpha_{\Theta A}y][1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^m$$

$$F_{\Gamma 20} = F_{20}, \quad F_{\Gamma 10} = F_{10}, \quad F_{\Gamma 00} = [1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^m$$

Величины n_1 и n_2 есть мольные долиmono- и бифункциональных олигомеров в реакционной смеси. Индекс А и переменная y относятся к аминному звену; индексы 2, 1, 0 и переменная X — к эпоксидному олигомеру с числом эпоксидных групп 2, 1 и 0 соответственно; индексы Г2, Г1 и Г0 и переменная z также относятся к соответствующим олигомерам, вступившим в реакцию по гидроксильным группам.

Для звеньев в первом и последующих поколениях системы производящих функций имеет вид

$$F_{A1} = (1 - \alpha_A + \alpha_A X)^3$$

$$F_{21} = [\beta(1 - \alpha_{\Theta A}) + (1 - \alpha_{\Theta A})(1 - \beta)z + \alpha_{\Theta A}y][1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^m$$

$$F_{11} = [1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^m$$

$$F_{\Gamma 21} = [\beta(1 - \alpha_{\Theta A}) + (1 - \alpha_{\Theta A})(1 - \beta)z + \alpha_{\Theta A}y]^2 [1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^{m-1}$$

$$F_{\Gamma 11} = [\beta(1 - \alpha_{\Theta A}) + (1 - \alpha_{\Theta A})(1 - \beta)z + \alpha_{\Theta A}y][1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^{m-1}$$

$$F_{\Gamma 01} = [1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - X)]^{m-1}$$

Отсюда в соответствии с теорией системы алгебраических уравнений для нахождения вероятности вырождения сетки имеет вид

$$V = H^m (1 - n_2 + n_2 G)$$

$$V_{\Gamma} = H^{m-1} (1 - n_2 + n_2 G)^2$$

$$H = 1 - \alpha_{\Gamma}(1 - \beta)(1 - V) \quad (6)$$

$$G = \beta(1 - \alpha_{\Theta A}) + (1 - \alpha_{\Theta A})(1 - \beta)V_{\Gamma} + \alpha_{\Theta A}V_A$$

$$V_A = (1 - \alpha_A + \alpha_A V)^3$$

Система уравнений (6) позволяет найти параметры V и H , которые определяют долю активных цепей сетки через величины p_0 , p_1 и т. д.— вероятности того, что аминогруппа, присоединенная к эпоксиду, имеет 0,1 и т. д. «активных» выходов в сетку. Эти величины однозначно зависят от V

$$\begin{aligned} p_0 &= 1 - \alpha_{\text{ЭА}} + \alpha_{\text{ЭА}}(1 - \alpha_A + \alpha_A V)^3 \\ p_1 &= 3\alpha_{\text{ЭА}}\alpha_A(1 - V)(1 - \alpha_A + \alpha_A V)^2 \\ p_2 &= 3\alpha_{\text{ЭА}}\alpha_A^2(1 - V)^2(1 - \alpha_A + \alpha_A V) \\ p_3 &= \alpha_{\text{ЭА}}\alpha_A^3(1 - V)^3 \end{aligned}$$

Аналогично $p_{0\Gamma}$, $p_{1\Gamma}$ и т. д.— вероятности того, что гидроксильная группа, присоединенная к эпоксиду, имеет 0,1 и т. д. активных выходов в сетку. Эти величины есть функции от H

$$\begin{aligned} p_{0\Gamma} &= H^m, \quad p_{1\Gamma} = m(1 - H)H^{m-1} \\ p_{2\Gamma} &= \frac{m(m-1)}{2}(1 - H)^2 H^{m-2} \\ p_{3\Gamma} &= \frac{m(m-1)(m-2)}{2 \cdot 3}(1 - H)^3 H^{m-3} \end{aligned}$$

и т. д.

Выражение для доли эластически активных цепей сетки φ_a имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi_a &= \frac{n_c}{N \cdot N_A} = \sum_{i=0}^m p_{i\Gamma} + \frac{1}{2} n_1^2 p_{3\Gamma} + 2n_1 n_2 \{(1 - p_0)(p_{1\Gamma} + p_{2\Gamma} + p_{3\Gamma}) - p_1 p_{1\Gamma}\} + \\ &+ n_2^2 \{p_{3\Gamma}(1 - p_0^2) + p_{2\Gamma}(1 - p_0^2 - p_0 p_1) + p_{1\Gamma}[\frac{1}{2} p_1^2 + (1 + p_1)(p_2 + p_3)] + \\ &+ p_{0\Gamma}(1 - p_0)(p_2 + p_3)\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где n_c — концентрация эластически активных цепей сетки, N_A — число Авогадро.

Первый член в этом выражении отражает тот факт, что любая исходная олигомерная молекула, в которой четыре и более гидроксильные группы прореагировали с эпоксидными группами, становится эластически активной цепью. Второй член относится к нуль-функциональным по эпоксидным группам цепям и учитывает необходимость вступления в реакцию по крайней мере трех гидроксильных групп для того, чтобы эти цепи оказались эластически активными. Третий член относится к монофункциональным по эпоксидным группам цепям, четвертый — к бифункциональным. Сложный вид третьего и четвертого члена отражает различные возможные комбинации образования сшивок по эпоксидным и гидроксильным группам. В частном случае, когда гидроксильные группы нереакционно-способны (т. е. $k_2 = 0$ в уравнении (1)) все члены будут равны нулю, кроме четвертого слагаемого в последнем члене, и это совпадает с выражением, приведенным в работе [11].

Зависимость φ_a от условий реакции и параметра β входит в соотношение (7) неявным образом через величины p_i и $p_{i\Gamma}$, которые в свою очередь определяются параметрами V и H из уравнения (6).

На рис. 3 представлены результаты расчета по формуле (7) концентрации эластически активных цепей для обоих рассмотренных случаев, при этом по оси абсцисс приведены значения, полученные экспериментально. Расчет проводили для трех различных значений β — вероятности того, что при реакции эпоксидной группы с гидроксильной происходит изомеризация, т. е. наблюдается обрыв цепи развития сетки [10, с. 59]. Видно, что все прямые не идут в нуль, а отсекают на оси абсцисс некоторый отрезок. Такая ситуация весьма характерна для редкосшитых полимеров и связана с наличием физических узлов сетки [10, с. 139]. Их концентрация сл-

бо зависит от того, происходит ли отверждение по параллельному или последовательному пути реакций и равна $(2\text{--}4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, эта величина соответствует $(20\text{--}35) \cdot 10^3$ для молекулярной массы отрезка между физическими зацеплениями.

Тангенс угла наклона прямых, характеризующий степень соответствия экспериментальных и расчетных данных, изменяется в зависимости от параметра β приблизительно от 0,5 до 3,5. Эти значения достаточно близки

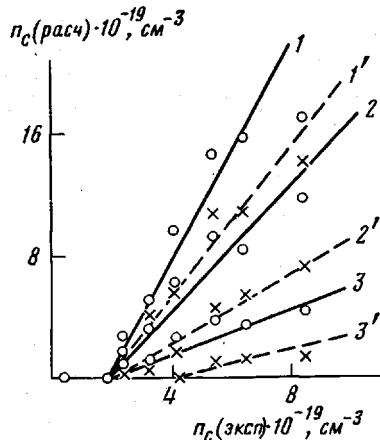


Рис. 3. Корреляция между расчетными и экспериментальными значениями n_c при последовательном (1-3) и параллельном (1'-3') протекании реакций; $\beta=0$ (1, 1'); 0,5 (2, 2') и 1 (3, 3')

к единице, что указывает на возможность применения использованного метода расчета для оценки эластических свойств сетчатых полимеров.

Как и следовало ожидать, плотность спшивки уменьшается при увеличении параметра β -вероятности изомеризации эпоксидных групп.

При параллельно протекающих реакциях по аминной и гидроксильной группам эффективность спшивания всегда ниже, чем при последовательном их взаимодействии, что связано с более высокой функциональностью диандиамида как разветвляющего агента по сравнению с функциональностью узла, возникающего при реакции эпоксидной группы с гидроксилем. В общем случае проведение реакции отверждения в режиме, когда осуществлялось бы наиболее полное превращение аминогрупп, т. е. в последовательном режиме, предпочтительнее с целью формирования сетки с более высокой плотностью узлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодарко Н. С., Тополкарев В. А., Трофимова Г. М., Иванова В. В., Берлин А.Л. А.Л., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 756.
2. Арутюнян Х. А., Дастан С. П., Резенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 289.
3. Gupta A., Cismecioglu M., Coulter D., Liang R. H., Vavronian A., Tsay F. D., Moacanin J. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 3, p. 1011.
4. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.
5. Жорина Л. А., Куняянц М. И., Нечеволовова Е. М., Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 811.
6. Куняянц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. А., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1993.
7. Bokare U. M., Gandhi K. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 857.
8. Morgan R. J., Mones E. T. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 231.
9. Larsen D. W., Strange J. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 7, p. 1453.
10. Йржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
11. Маркевич М. А., Йржак В. И., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1236.

**CONTRIBUTION OF EPOXIDE — HYDROXYL REACTIONS
INTO THE FORMATION OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS
OF EPOXIDE OLIGOMERS AND DICYANODIAMIDE**

Markevich M. A., Irzhak V. I.

S u m m a r y

Curing of epoxide oligomers under the action of dicyanodiamide is shown to proceed following both the epoxide — amine reaction and the epoxide — hydroxyl reaction. The method of determination of the rates of these reactions from kinetic data is proposed. The molecular structure of network polymers is calculated with the aid of the theory of branching processes for various ratios of epoxide — amine and epoxide — hydroxyl reactions and taking into account the possible side reaction of transformation of epoxide groups into the nonfunctional ones.