

УДК 541(127+64):547.553.1

**КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА
И 3,3'-ДИХЛОР-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА**

Ланцов В. М., Пактер М. К., Иржак В. И., Абдрахманова Л. А.,
Кузнецова Л. М., Борисенко Г. В., Зайцев Ю. С.

Методами ГПХ и импульсного ЯМР изучена кинетика поликонденсации диглицидилового эфира дифенилолпропана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана. Показано, что в широком интервале глубин превращения вплоть до точки гелеобразования изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакции описывается статистическими закономерностями. Молекулярная неоднородность реакционной системы приводит к возникновению неоднородности кинетических свойств, причем за наиболее подвижную фазу ответственны молекулы непрореагировавших эпоксидного олигомера и амина, а также продукты присоединения, содержащие одну молекулу амина и от одного до четырех звеньев эпоксидного олигомера.

В работах [1, 2] методом импульсного ЯМР было показано, что кинетическая неоднородность сетчатых полимеров обусловлена наличием различных структурных групп. Эти представления основывались на сопоставлении населенности протонов подвижной фазы, измеренной непосредственно и вычисленной в соответствии с предположением о том, что структуру системы можно рассчитать статистически. Это предположение требует, естественно, доказательства. Таким доказательством могло служить исследование системы, в котором статистический расчет должен подкрепляться непосредственным измерением концентраций соответствующих структурных образований, населенность протонов которых была бы изменена независимо. Цель настоящей работы — проведение именно такого исследования.

В ходе реакции конденсации диглицидилового эфира дифенилолпропана (I) и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (ДХ) методом ГПХ изучен состав продуктов превращения и проанализированы кривые затухания поперечной намагниченности (КЗПН). Соединение I — индивидуальный продукт с т. пл. 42°, что согласуется с результатами работы [3]. По данным ГПХ содержание высокомолекулярных фракций не превышает 1 вес. %. ДХ, а также использованные в работе эпоксидный олигомер ЭД-24, катализатор анионной полимеризации оксиранов *трис*-((диметиламинометил)フェノл (УП-606/2) — технические продукты.

ГПХ-анализ проводили на приборе «Waters» по методике [4]; использовали колонки на 10, 50 и 100 нм, элюент — ТГФ, 45°, скорость подачи 1 мл/мин. Были выделены следующие продукты реакций: одной молекулы амина (A) и одной молекулы эпоксидного олигомера (Э) — (ЭА), сумма продуктов 2Э+A—(Э₂A) и 2A+Э—(Э₂A). Определяли также суммарную концентрацию непрореагировавших исходных реагентов (Э+A) и олигомерных продуктов, содержащих четыре и более звеньев ($n \geq 4$).

ЯМР-исследования выполняли на лабораторном приборе на частоте 17 МГц на протонах с использованием известной последовательности 90–180° импульсов Карра — Парселла — Мейбаума — Джила [1]. Кинетические измерения проводили в интервале 120–180°. При всех температурах отверждения $T_{\text{отв}}$ форма КЗПН во времени менялась от характерной для жидкости до свойственной жесткой решетке. При малых временах отверждения она (в пределах 95% убыли намагниченности) удовлетворительно описывается одной компонентой. С течением времени КЗПН усложнялись и до перехода системы в стеклообразное состояние представляли собой суперпозицию двух лоренцевых или лоренцевой и гауссовой компонент. Для последней время поперечной магнитной релаксации оценивали по убыли намагниченности в e раз. Разделение КЗПН на компоненты считали оправданным в соответствии с результатами работ [1, 2]. Выделенные значения времен T_2 и соответствующие доли протонов P отмечены индексами a для более подвижной фазы и b для менее подвижной.

Рис. 1. Изменение фракционного состава (весовые доли ω_i) реакционной системы (соединение I-ДХ, 1:1, 120°) с конверсией (α): 1 — Э+А, 2 — ЭА, 3 — Э₂А+
+А₂Э, 4 — $\sum \omega_i A_j$;
 $(i+j \geq 4)$. Точки — эксперимент, кривые — расчет

Рис. 2. Временные зависимости T_{2b} (1—4) и T_{2a} (1'—4') для системы соединение I-ДХ при 120 (1, 1'), 130 (2, 2'), 140 (3, 3') и 180° (4, 4')

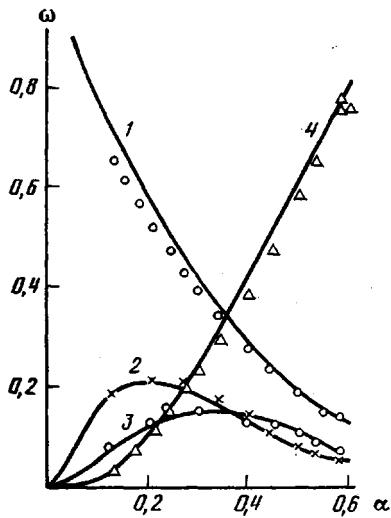


Рис. 1

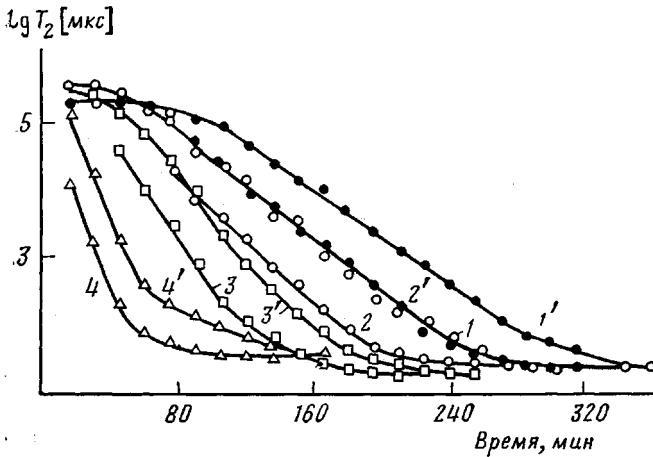


Рис. 2

Статистический расчет весовой доли компонентов системы и населенности протонов проводили методом теории ветвящихся процессов [5].

В данном случае производящая функция весовой доли соответствующих компонентов системы записывается в виде выражения

$$W(q_A, q_E) = q_A \varphi_A \{1 - \alpha + \alpha q_E [1 - \alpha + \alpha q_A (1 - \alpha + \alpha q_E \dots)]\}^{m_A} + q_E \varphi_E \{1 - \alpha + \alpha q_A [1 - \alpha + \alpha q_E (1 - \alpha + \alpha q_A \dots)]\}^{m_E} \quad (1)$$

Здесь φ_A и φ_E — мольные доли аминного и эпоксидного компонентов; в данном случае $\varphi_A = 1/3$, $\varphi_E = 2/3$; m_A и m_E — долевой вес звена; $m_A = M_A / (\varphi_A M_A + \varphi_E M_E)$; $m_E = M_E / (\varphi_A \times M_A + \varphi_E M_E)$, где M_A и M_E — молекулярные массы соответствующих олигомеров ($M_A = 267$, $M_E = 340$); q_A , q_E — произвольные параметры, α — глубина превращения.

В случае расчета населенности протонов формулы имеют аналогичный вид. Как следует из определения производящей функции, коэффициент при степени параметра q_E^i определяет весовую долю структурных единиц, содержащих i звеньев эпоксидного олигомера, и аналогично для параметра q_A^i — звеньев амина.

Раскрытие скобок в выражении (1) дает следующие формулы для расчета весовых долей ω_i (коэффициенты при q_E , q_A , $q_A q_E$, $q_A^2 q_E^2$, $q_A^3 q_E$) непрореагировавших эпоксидного олигомера и амина, продуктов ЭА, Э₂А и ЭА₂:

$$\begin{aligned} \omega_E &= 0,711(1-\alpha)^2; \quad \omega_A = 0,289(1-\alpha)^4 \\ \omega_{EA} &= 2,56\alpha(1-\alpha)^4; \quad \omega_{A2E} = 6,00\alpha^2(1-\alpha)^4 \\ \omega_{A2A} &= 1,84\alpha^2(1-\alpha)^6 \end{aligned}$$

На рис. 1 приведены вычисленные и экспериментально измеренные значения весовых долей соответствующих олигомеров. Как видно, совпадение получается вполне удовлетворительное. Это означает, что статисти-

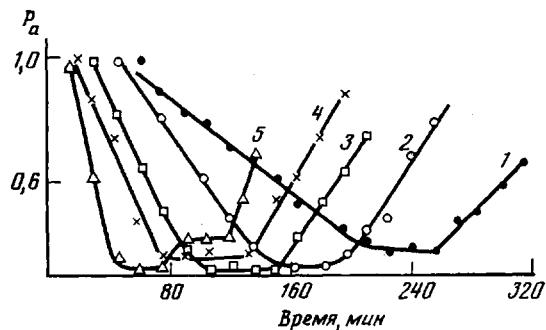


Рис. 3

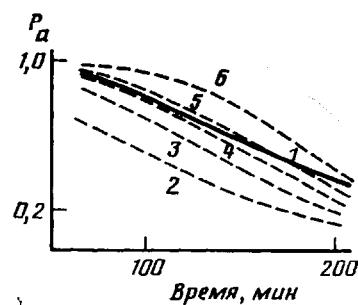
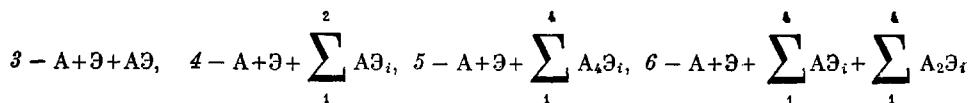


Рис. 4

Рис. 3. Временные зависимости доли подвижных протонов P_a для системы соединение I-ДХ при 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4) и 160° (5)

Рис. 4. Временные зависимости экспериментальной (1) и расчетных (2-6) долей подвижных протонов P_a для системы соединение I-ДХ при 120°. 2 - А+Ө,



ческий метод расчета пригоден в данном случае, причем не только для оценки средних характеристик, например моментов ММР, но и для расчета содержания в системе соответствующих групп. Аналогичные результаты получены для системы соединение I - 4,4'-диаминодифенилметан [7].

То, что закономерности формирования сетчатой структуры описываются статистическими законами, естественно, так как условие применимости статистики [5, 6] в данном случае выполняется: реакционная способность функциональных групп реагентов не меняется с конверсией [8].

Результаты кинетических измерений времен T_{2a} и T_{2b} представлены на рис. 2. Видно, что при низких глубинах превращения (низкие температуры и малые времена реакции) время T_2 единствено и практически не меняется. По мере увеличения глубины превращения (для 120° это 60 мин, что соответствует глубине превращения $\alpha=0,13$) поперечная релаксация вплоть до перехода системы в стеклообразное состояние описывается двумя значениями T_2 . Оба выделенных значения T_{2a} и T_{2b} меняются во времени практически параллельно. Доля протонов, соответствующая более подвижной фазе, P_a уменьшается во времени, достигая некоторого постоянного значения при достижении системой точки гелеобразования (рис. 3).

Если полагать (как и в работах [1, 2]), что изменение населенности кинетических фаз обусловлено изменением состава реакционной системы, следует найти структурные образования, ответственные за быстрое и медленное движение.

Используя вывод о статистическом характере образования компонентов системы, можно рассчитать населенность различных молекул описанным методом, причем для населенности протонов величины π_A и π_Θ , аналогичные m_A и m_Θ , будут иметь значения $\pi_A=0,6$; $\pi_\Theta=1,2$, а формулы для населенности P_i :

$$\begin{aligned} P_A &= 0,2(1-\alpha)^4; \quad P_\Theta = 0,8(1-\alpha)^2; \quad P_{A\Theta} = 2,4\alpha(1-\alpha)^4 \\ P_{A\Theta_2} &= 6,0\alpha^2(1-\alpha)^4; \quad P_{A\Theta_3} = 5,6\alpha^3(1-\alpha)^4; \quad P_{A\Theta_4} = 1,8\alpha^4(1-\alpha)^4 \\ P_{A\Theta_5} &= 1,6\alpha^5(1-\alpha)^6; \quad P_{A\Theta_6} = 14,4\alpha^3(1-\alpha)^6; \quad P_{A\Theta_7} = 48\alpha^4(1-\alpha)^6; \\ P_{A\Theta_8} &= 80\alpha^5(1-\alpha)^6; \\ P_{A\Theta_9} &= 72\alpha^6(1-\alpha)^6; \quad P_{A\Theta_{10}} = 33,6\alpha^7(1-\alpha)^6 \\ P_{A\Theta_{11}} &= 6,4\alpha^8(1-\alpha)^6 \end{aligned}$$

Сопоставление экспериментально измеренных и рассчитанных значений населенности различных компонентов приведено на рис. 4. Видно, что в довольно широком интервале глубин превращения экспериментально-

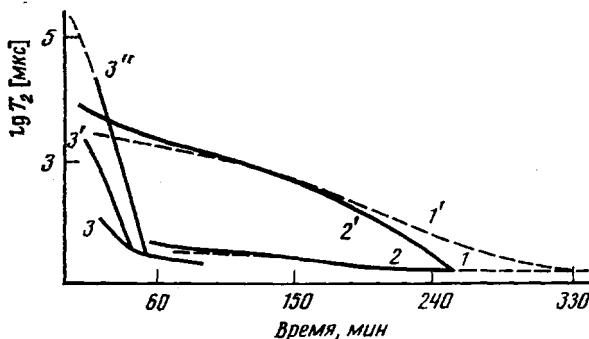


Рис. 5. Временные зависимости T_2 для ЭД-24, отверждаемого 5 вес.% УП-606/2 при 50 (1, 1'), 60 (2, 2') и 120° (3, 3', 3'')

измеренное значение населенности хорошо совпадает со значением, рассчитанным для молекул, содержащих только одно звено амина, и только вблизи точки гелеобразования лучше согласуется с результатами для молекул, включающих два звена амина. Последнее обстоятельство легко понять, поскольку к этому моменту в системе накапливается значительное количество макромолекул, чья подвижность существенно меньше, чем у димеризованных аминов, на их фоне (и при условии существенного уменьшения концентрации самых низкомолекулярных компонентов) диамерные амины, конечно, составляют самую подвижную фазу. И это при том, что само время T_{2a} существенно короче (рис. 2).

Обращает на себя внимание тот факт, что в области гелеобразования характер изменения T_2 во времени не имеет никаких особенностей. Это отличается от характера изменения T_2 при образовании сетки полимеризационным путем. Так, при полимеризации ЭД-24 под влиянием третичного амина УП-606/2, хотя кривые T_{2a} — время (рис. 5, кривые 1', 2', 3') не меняют своего хода в точке гелеобразования, наряду с подвижным появляется относительно малоподвижный ансамбль протонов. Его время T_{2c} (кривые 1—3) по значению близко к величине, свойственной густосетчатой структуре или линейному полимеру, находящемуся в стеклообразном состоянии. Если учитывать, что линейные полимеры обычно растворимы в среде исходного олигомера (или мономера), а их растворение или пластификация приводит к существенному росту подвижности цепей, следовало бы ожидать более высоких величин T_{2c} и их зависимости от температуры отверждения и содержания золя. В последнем случае значения T_{2c} должны [9] сильно уменьшаться из-за явления «временной пластификации» [10], чего, однако, не наблюдается (рис. 5). Поэтому появление быстроопадающей компоненты намагниченности с временем T_{2c} свидетельствует о формировании областей густосетчатой структуры, распределенных в золе. Отмеченная специфика структурно-кинетической неоднородности, наблюданной при полимеризации эпоксидных олигомеров, указывает на микрогетерогенный характер данного процесса в отличие от поликонденсационного.

Подобная картина изменения поперечной релаксации отмечена и при радикальной полимеризации триэтилен- α, ω -диметакрилата [9]. Сосуществование густосетчатых микрообразований с олигомерным золем типично [11, 12] для радикальных процессов трехмерной полимеризации и согласуется с развитой в работах [11, 13] моделью микрогетерогенной кинетики. Приведенные результаты свидетельствуют об обоснованности таких представлений и для других механизмов полимеризации.

Таким образом, результаты, изложенные в настоящей работе, показывают, что, во-первых, статистический метод расчета применим для оценки концентрации и населенности протонов различных структурных единиц при конденсационном способе формирования сетки (с ограничениями, сформулированными в работе [6]); во-вторых, методом ЯМР легко идентифицировать принципиальные особенности механизма образования сетчатого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н., Ефремова А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
2. Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н., Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.
3. Garroway A. N., Ritchey W. M., Moniz W. B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1051.
4. Пактер М. К., Парамонов Ю. М., Яровая Е. П., Бермас Т. М., Шологон И. М., Зайцев Ю. С. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 34.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. 248 с.
6. Тай М. Л., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2305.
7. Charlesworth I. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 9. P. 1571.
8. Пактер М. К., Андреев А. П., Фридман А. А., Резникова М. З., Калинкин А. С., Зайцев Ю. С. // Полимерные материалы на основе реакционно-способных олигомеров. Черкассы, 1986.
9. Ланцов В. М., Котова А. В., Абдрахманова Л. А., Кустовская Л. И., Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Дериновский В. С., Абрамова Е. И., Чалых А. Е., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1197.
10. Берлин А. А., Межиковский С. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 531.
11. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
12. Ушакова И. Л., Мосевич И. К., Минкова Р. М., Болдырев А. Г., Денисов В. М., Кольцов А. И., Кувшинский Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1786.
13. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1987. 372 с.

Казанский инженерно-строительный
институт
Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1986

KINETICS OF POLYCONDENSATION OF DIPHENYLOL PROPANE DIGLYCIDYL ETHER AND 3,3'-DICHLORO-4,4'-DIAMINODIPHENYL METHANE

Lantsov V. M., Pakter M. K., Irzhak V. I., Abdراхманova L. A.,
Kuznetsova L. M., Borisenko G. V., Zaitsev Yu. S.

Summary

Kinetics of polycondensation of diphenyloл propane diglycidyl ether and 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenyl methane has been studied by GPC and impulse NMR methods. In the wide range of conversions up to the gel point the kinetics is shown to be described by statistical regularities. Molecular heterogeneity of the reaction system results in arising of heterogeneity of kinetic properties. The molecules of unreacted oligomer and amine and products containing one amine molecule and 1-4 epoxide oligomer units are responsible for the most mobile phase.