

и ПЭГ, и продукт полимеризации содержал бы ПВП и ПЭГ в количествах, пропорциональных этим скоростям.

2. В случае сильного взаимодействия мономерной МК только с ПВП (т. е. имеет место механизм I для ПВП и механизм II для ПЭГ) ситуация была бы аналогична приведенному выше случаю.

3. В случае слабых взаимодействий МК как с ПВП, так и с ПЭГ (т. е. при реализации механизма II для ПВП и ПЭГ) и при условии, что критическая длина цепи ПМК, необходимая для ассоциации с ПВП, меньше, чем для ПЭГ, полимеризация МК будет протекать со скоростью, равной скорости образования ПМК на ПВП, и продуктом полимеризации будет поликомплекс ПМК·ПВП.

По-видимому, именно этот случай имеет место при полимеризации МК в бензоле в присутствии ПВП+ПЭГ, хотя нельзя полностью исключить наличие предварительной адсорбции МК на макромолекулах ПВП и ПЭГ.

Таким образом, при гетерогенной полимеризации МК в бензоле в присутствии ПВП+ПЭГ растущий в растворе макрорадикал ПМК, достигая критической длины цепи, селективно связывается макромолекулами ПВП с образованием поликомплекса ПМК·ПВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паписов И. М., Недялкова Д. И., Аврамчук Н. К., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
2. Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Этлис В. С., Кабанов В. А. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и переработки (мет)акрилатов». Дзержинск, 1987. С. 31.
3. Синтез органических препаратов. Т. 2. М., 1949. С. 374.
4. Сиггия С., Ханна Д. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983. С. 300.

Поступила в редакцию
12.IV.1988

УДК 541.64:542.954

О КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ

Кузнецов В. В., Матюхина О. С., Гурман И. М., Силинг М. И.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области колебательных реакций [1]. В полимерной химии описан процесс подобного рода — отверждение карбамидных смол (КС) без наполнителей при 140°, в ходе которого концентрация метилольных групп в реакционной смеси изменяется по колебательному закону [2].

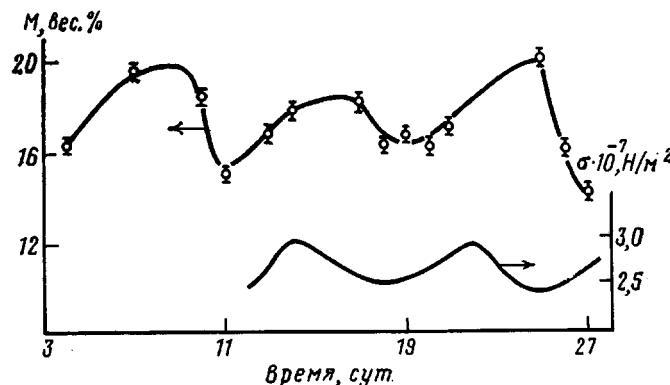
Нами проведены исследования кислотного отверждения КС при комнатной температуре в композиционном материале (клеевая фанера) в условиях, близких к производственным. В этих условиях наблюдаются колебания концентрации метилольных групп с периодом ~8 сут (рисунок). Примерно с тем же периодом (рисунок) наблюдаются колебания механической прочности образцов во время выдержки КС без наполнителей при комнатной температуре [3].

Следовательно, отверждение КС действительно протекает в колебательном режиме. Это новое явление в химии полимеров, представляющее несомненный научный и практический интерес, не получило до сих пор

должного объяснения. Удовлетворительное объяснение наблюдаемого эффекта должно включать в себя физическую картину явления и соответствующую ей математическую модель, имеющую колебательные решения. В данной работе сделана попытка предложить такое объяснение.

Исследовали промышленную мочевиноформальдегидную смолу КФМГ. Отвердителем служила ортофосфорная кислота (на 100 г смолы 5 г 15%-ного водного раствора). Отвердитель вводили в смолу и тщательно перемешивали. Полученной смесью склеивали листы фанеры (5×5 см). Температура отверждения 20–23°. С интервалом 1 сут снимали ИК-спектры, для чего склеенные образцы расщепляли и отбирали пробу из центра образца. Далее отверждаемую смолу запрессовывали с бромистым калием (0,0013 г вещества на 0,7 г КВг). Спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75». Содержание метилольных групп определяли по методике [4]. Дисперсия ошибки измерения, обусловленная точностью анализа метилольных групп, составляет 0,02 (доверительный интервал при 5%-ном уровне значимости 0,3 вес.%). Проведено шесть параллельных опытов, дисперсия воспроизводимости составила 0,01. Отношение дисперсий ошибки измерения и воспроизводимости равно двум, что меньше табличного значения критерия Фишера при 5%-ном уровне значимости (0,21). Это говорит о воспроизводимости данных.

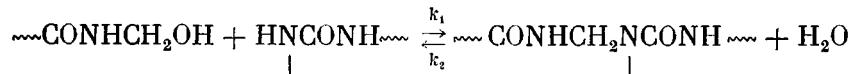
Предлагаемый механизм основывается на трех положениях: 1) отверждаемые КС, как типичные аморфные полимеры, содержат упорядоченные надмолекулярные структуры — домены и области с неупорядоченной структурой [5]; 2) термодинамическая стабильность доменов зависит



Изменение содержания метилольных групп M от сухой смолы и величины механической прочности на одноосное сжатие σ [3] в процессе отверждения КС при 20°. Содержание воды в смоле 40 вес. %

от длины цепи олигомеров, что подтверждается данными работы [6] о влиянии среднечисленной ММ полимера на размеры доменов; 3) активность веществ и групп, участвующих в химических реакциях, различна в доменах и неупорядоченных областях смолы.

Основная реакция отверждения КС — это реакция метилольных групп олигомеров с иминным водородом карбамидной группы

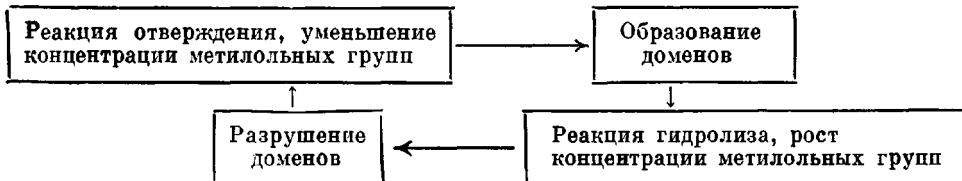


По данным работы [7], константа равновесия этой реакции в растворе составляет $(2-5) \cdot 10^3$, что в случае смолы, содержащей 40 вес. % воды, соответствует равновесному содержанию метилольных групп $\sim 0,04$ вес. % от сухой смолы. Известно [2, 4], что даже в смолах, отверженных в жестких условиях, сохраняется 5–10 вес. % метилольных групп. Это свидетельствует о сильном уменьшении константы равновесия в структурированной смоле, что подтверждает третье положение, на котором основывается предлагаемый механизм.

Причиной этого, с одной стороны, может служить значительное затруднение тепловых колебаний сегментов олигомеров в жестких доменных структурах, что понижает активность метилольных групп; с другой – известно [8], что в КС молекулы воды достаточно жестко связаны водородными связями между собой и с молекулами олигомеров. По-видимому, при переходе к доменам происходит перераспределение системы водородных связей, в результате чего повышается активность воды.

Феноменологическая картина отверждения КС следующая. На начальных этапах отверждения доминирует прямая реакция, приводящая к увеличению длины цепи олигомеров и к уменьшению концентрации метилольных групп. При достижении олигомерами критической длины термодинамически выгодно становится образование доменов, сопровождающееся повышением прочности [5]. Так как в доменах константа равновесия реакции отверждения значительно ниже, чем в неупорядоченных областях, система попадает в неравновесное состояние, т. е. концентрация метилольных групп оказывается меньше равновесной. Вследствие этого в доменах превалирует реакция гидролиза, приводящая к уменьшению длины цепи олигомеров и увеличению концентрации метилольных групп. С уменьшением длины цепи олигомеров, составляющих домены, термодинамическая стабильность структуры уменьшается. При достижении олигомерами критической длины домены под действием расклинивающих давлений воды и тепловых колебаний постепенно разрушаются. Это сопровождается понижением прочности образцов. Далее все повторяется.

Следовательно, в системе имеет место обратное воздействие результата процесса на его протекание, т. е. обратная связь, что является непременным условием возникновения колебательного режима. Сказанное иллюстрирует следующая схема, представляющая так называемый контур с обратной связью:



В соответствии с предложенным механизмом кинетика отверждения КС может быть описана следующей математической моделью. Обозначим концентрации метилольных групп, иминного водорода карбамидной группы, метиленовых мостиков и воды соответственно символами M , H , L и W , а их активности – a_M , a_H , a_L и a_W . Будем считать, что значения a_H и a_L совпадают с H и L и не зависят от степени структурирования смолы, а для a_M и a_W такие зависимости имеют вид

$$a_M = M(\gamma_1(1-z) + \gamma_2 z), \quad a_W = W(f_1(1-z) + f_2 z)$$

Здесь z – объемная доля доменов в отверждаемой смоле; γ_1 и f_1 – коэффициенты активности в неструктуреированной смоле; а γ_2 и f_2 – в доменах. В силу указанных выше причин пренебрежем величиной $\gamma_2 z$ по сравнению с $\gamma_1(1-z)$ и $f_1(1-z)$ – по сравнению с $f_2 z$. Тогда уравнение закона действующих масс можно записать в виде

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 \gamma_1 (1-z) MH + k_2 f_2 z WL, \quad (1)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций, относительно которых считается выполняющимся принцип Флори; t – время.

Обозначим значения M , H , L , W , соответствующие критической длине олигомеров, символами M_0 , H_0 , L_0 , W_0 и рассмотрим малые колебания концентраций около критических значений. В этом случае в правой части

уравнения (1) можно положить $M=M_0$, $H=H_0$, $L=L_0$, $W=W_0$ и записать выражение (1) в виде

$$\frac{dM}{dt} = -k_1\gamma_1 M_0 H_0 (1-z) + k_2 f_2 W_0 L_0 z \quad (2)$$

В случае малых колебаний можно считать, что скорость образования — распада доменов пропорциональна отклонению величины M от M_0 .

$$\frac{dz}{dt} = p(M_0 - M) \quad (3)$$

Здесь p — константа скорости образования — распада доменов (при $M < M_0$ домены образуются, при $M > M_0$ распадаются).

Система уравнений (2)–(3) является системой линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. Она может быть проинтегрирована стандартными методами [9]. Решением являются хорошо известные функции гармонических колебаний

$$M = M^* \cos \sqrt{q}pt + \sqrt{q/p}z^* \sin \sqrt{q}pt + M_0 \\ z = z^* \cos \sqrt{q}pt - \sqrt{p/q}M^* \sin \sqrt{q}pt + z_0,$$

где $q = k_1\gamma_1 M_0 H_0 + k_2 f_2 W_0 L_0$; M^* и z^* — начальные малые отклонения величин M и z от значений M_0 и $z_0 = k_1\gamma_1 M_0 H_0 / q$, около которых протекают колебания. Период колебаний составляет $2\pi/\sqrt{qp}$. Как видно из рисунка, наблюдаемые колебания не носят строго гармонический характер, что естественно связать с приближенным характером предложенной модели.

Таким образом, предложенный механизм отверждения КС и соответствующая ему математическая модель позволяют объяснить колебательный характер процесса.

Колебательные процессы, аналогичные рассмотренному, могут иметь место в других системах, образованных несколькими типами надмолекулярных структур или термодинамических фаз, где возможно протекание прямых и обратных реакций. Необходимым условием колебательного режима этих процессов является различная активность реагентов в различных структурах или фазах.

Авторы благодарят В. П. Пшеницыну и Н. Н. Молоткову за участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. М., 1986. 148 с.
- Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Шабадаш А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 403.
- Полак А. Ф., Мулюков Э. И. // Тр. НИИ промышленного строительства. Вып. 11. М., 1973. С. 351.
- Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Френкель М. Д., Тихомирова Е. Е., Гурман И. М., Аксельрод Б. Я., Потехина Е. С., Майзель Н. С., Лагучева Е. С., Коган И. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1945.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 98.
- Yeo J. K., Sperling L. H., Thomas D. A. // Polymer. 1983. V. 24. № 3. P. 307.
- Jong J. I., Jonge J. De. // Recueil trav. chim. 1953. V. 72. № 1. S. 202.
- Бирнштад З., Бжезинский Я. Аминопласти. М., 1973. С. 52.
- Понträгин Л. С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М., 1982. С. 41.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
3.V.1988