

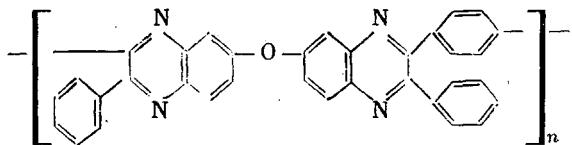
© 1990 г. С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Е. В. Столярова

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
С НАРУШЕНИЕМ ЭКВИМОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ  
ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ**

Методами седиментации, вискозиметрии и фракционирования изучены гидродинамические свойства и полидисперсность полифенилхиноксалинов на основе 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, синтезированных с 3 мол.% избытком одного из мономеров в среде *m*-крезола и хлороформа с метанолом. Присутствие на концах макромолекул функциональных групп одного типа не влияет на гидродинамические свойства полифенилхиноксалинов. Нарушение эквимольности исходных мономеров приводит к уменьшению степени завершенности реакции и увеличению роли негомогенности реакционной среды, вызывающей, как следствие, формирование локальных ММР. В результате наблюдается расширение ММР всего образца независимо от среды синтеза.

При изучении свойств разбавленных растворов и полидисперсности полифенилхиноксалинов (ПФХ), полученных в различных средах при эквимольном соотношении исходных мономеров, было показано, что на формирование ММР существенно влияет среда, в которой проводится синтез [1, 2]. В гомогенной среде (*m*-крезол) формируется наиболее вероятное распределение с коэффициентом полидисперсности, стремящимся к двум. В случае гетерофазной системы (в среде хлорированных углеводородов с метанолом) ММР определяется параметрами фазового разделения реакционной системы и соотношением скоростей реакций в фазах [1, 2]. В то же время влияние концевых групп мономеров на ММР и гидродинамические свойства ПФХ ранее не было рассмотрено. Общеизвестно, что при избытке одного из мономеров процесс поликонденсации приводит к уменьшению ММ полимеров, вследствие чего становится вероятным влияние концевых функциональных групп на гидродинамический объем макромолекулярного клубка и полидисперсность полимера. В настоящей работе изучались гидродинамические свойства и ММР полифенилхиноксалинов с концевыми группами одного типа, синтезированных в гомо- и гетерофазных условиях.

Объекты исследования – серия образцов ПФХ на основе 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола (ТК) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТА), отвечающих общей формуле



Полимеры синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации в *m*-крезоле (таблица, образцы 1–3) и в хлороформе с 10 об.% метанола в качестве донора протонов (образцы 4–6). Синтез проводили при 25° в течение 6 ч при эквимольном соотношении мономеров и при 3 мол.% избытке каждого мономера по методике [3]. Использованные в работе растворители перегоняли по общепринятым методикам. Исходный ТА очищали сублимацией при 150° и при остаточном давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.,  $T_{пл}=122-123^{\circ}$  (по лит. данным [4]  $T_{пл}=122-124^{\circ}$ ). Исходный ТК перекристаллизовывали из этанола,  $T_{пл}=149-150^{\circ}$  (по лит. данным [4]  $T_{пл}=150-151^{\circ}$ ).

Образцы 1, 4–6 фракционировали методом распределения между двумя жидкими фазами в системе тетрахлорэтан – фенол – *n*-гептан из 0,25% исходного раствора на 11–12 фракций по методике [5].

Для всех фракций и нефракционированных образцов измеряли вязкость в двух растворителях – хлороформе и N-метилпирролидоне (МП) при 25±0,05° и двойной

**Молекулярно-массовые характеристики ПФХ, синтезированных  
при различном соотношении исходных мономеров**

Образец, №	Соотношение исходных мономеров (ТА : ТК, моль/моль)	[η] дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	p	$M_w \cdot 10^{-3}$ (рассчитано по данным фракциони- рования)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	
		измерено экспериментально						
В среде <i>m</i> -крезола								
1	1 : 1	0,65	110	55	0,995	111	2,0	
2	1,03 : 1	0,40	46	15,8	0,984	—	2,9/2,8 *	
3	1 : 1,03	0,36	38	—	—	—	2,3 *	
В среде хлороформа с метанолом								
4	1 : 1	0,54	80	—	—	70	—	
5	1,03 : 1	0,39	42	16,4	0,985	43	2,6/2,5 *	
6	1 : 1,03	0,52	60	—	—	58	3,6 *	

\*  $\bar{M}_n = 1,65 \cdot 10^4$ , рассчитана по формуле (1).

графической экстраполяцией  $\eta_{\text{пр}} \text{ и } \ln \eta_0/c$  на бесконечное разбавление находили характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

$\bar{M}_w$  ряда фракций и нефракционированных образцов определяли из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [6] в МП при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Удельный парциальный объем  $\bar{v} = 0,73 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$  и плотность МП  $\rho_0 = 1,032 \text{ г}/\text{см}^3$ , необходимые для расчета  $\bar{M}_w$ , находили пикнометрически. Кроме того,  $\bar{M}_w$  образцов

1, 4–6 рассчитывали суммированием по фракциям  $\bar{M}_w = \sum_i M_i w_i$ , где  $M_i$  и  $w_i$  ММ — весовая доля *i*-й фракции.

$\bar{M}_n$  определяли методом паровой осмосетрии.

На основании экспериментально определенной зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  узких фракций (рисунок) определили параметры уравнения Марка — Куна — Хаувинка, которые оказались одинаковыми для всех исследованных образцов

$$[\eta]_{\text{хлороформ}} = 0,79 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,82}, \quad [\eta]_{\text{МП}} = 10,9 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,55}$$

Этот факт свидетельствует, как и следовало ожидать, об идентичности гидродинамического поведения макромолекул ПФХ с различными и однотипными концевыми группами.

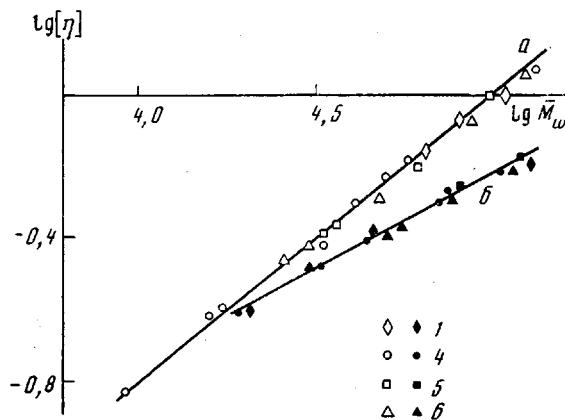
Более интересным и важным с теоретической и практической точек зрения является вопрос о влиянии нарушения эквимольного соотношения исходных мономеров на ММР.

Исходя из правила неэквивалентного соотношения функциональных групп [7], рассчитали

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta - 1} = 16500 \quad (1)$$

( $M_0 = M_{\text{ТК}} + M_{\text{ТА}} - 4 \cdot H_2O$ ,  $\vartheta$  — эквивалентность, равная мольному соотношению исходных мономеров, которая составляет 0,971 для 3 мол. % избытка). Так как значение  $\bar{M}_n$  полимера в этом случае определяется только нарушением эквимольности, величина его должна быть одинакова для всех образцов, синтезированных с 3 мол. % избытком одного из мономеров, независимо от среды синтеза. Соответственно значение  $M_n$  для наиболее вероятного распределения равно  $\bar{M}_n = 2 \cdot \bar{M}_n - M_0 = 32500$ .

Представленные в таблице значения  $\bar{M}_w$  исследованных образцов, измеренные экспериментально и рассчитанные из данных фракционирования, практически совпадают. Это доказывает надежность их измерений. Из таблицы также видно, что снижение  $\bar{M}_w$  при нарушении экви-



Зависимость характеристической вязкости от ММ фракций исследованных образцов в хлороформе (а) и в МП (б). Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице

мольного соотношения мономеров действительно происходит, хотя и не так резко, как следует ожидать из приведенных выше расчетов. При этом степень уменьшения  $\bar{M}_w$  не зависит от того, какой из мономеров находится в избытке, что указывает на чистоту исходных мономеров. Завышенные по сравнению с рассчитанными значения  $\bar{M}_w$  нельзя объяснить, например, потерей полимера при высаждении из реакционной среды, поскольку выделение его происходило путем испарения растворителя (хлороформа). Очевидно, что здесь имеет место расширение ММР, так как во всех случаях при  $\mathcal{E}=0,971$   $\bar{M}_n=1,65 \cdot 10^4$  и, следовательно,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$ . Измеренные экспериментально значения  $\bar{M}_n$  образцов 2 и 5 практически совпадают с величиной  $\bar{M}_n$ , рассчитанной по формуле (1).

Вполне вероятно, что при небольших степенях завершенности реакции  $p$ , достижимых при нарушении эквимольности, исследуемые образцы находятся в той промежуточной области расширения ММР, наличие которой характерно для двухфазной поликонденсации [2]. Кроме того, увеличение полидисперсности может быть связано с нерастворимостью ТА в реакционной среде и формированием вследствие этого на начальных стадиях процесса локальных ММР. В таком случае при невысоких  $p$ , обусловленных нарушением эквимольности исходных мономеров, распределение всего образца ПФХ является суперпозицией локальных ММР. С ростом  $p$  в гомогенной системе даже в отсутствие реакций межцепного обмена любой начальный коэффициент полидисперсности стремится к двум [8], что происходит, например, в случае образца 1.

Таким образом, нарушение эквимольности в процессе поликонденсации ПФХ ведет к расширению ММР вследствие снижения степени завершенности реакции и негомогенности реакционной среды на начальных стадиях реакции. Гидродинамические свойства полимера при этом не меняются.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 10. S. 662.
2. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кронгауз Е. С., Кроян С. А., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 763.
3. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 353.
4. Кофман Н. М. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН ССР. 1977. 164 с.
5. Gordienko A. // Faserforsch. und Textiltechn. 1953. В. 4. № 11. S. 499.
6. Archibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 15. № 4. P. 362.

7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968. С. 109.  
8. Kilson H. // Industr. Engng Chem. 1964. V. 56. Fundament 3. № 4. С. 281.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
21.02.89

УДК 541(127+64):536.6

© 1990 г. В. П. Закордонский, Е. И. Аксиментьева, П. М. Заморский  
**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ  
И РАСХОДОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ  
ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Изучены кинетические особенности тепловыделения и расходования эпоксидных групп в процессе отверждения наполненной каолином эпоксиаминной композиции. Исследования проведены методом ДТА в сочетании с ИК-спектроскопией в изотермическом режиме при 313–353 К. Рассчитаны тепловые и кинетические характеристики процесса отверждения. Скорость тепловыделения и скорость расходования эпоксидных групп вплоть до глубоких степеней превращения в исследованной области температур удовлетворительно описываются кинетическим уравнением первого порядка. Данные ДТА и ИК-спектроскопические измерения хорошо коррелируют между собой. Кажущаяся энергия активации составляет  $38,0 \pm 4,1$  кДж/моль (по данным ДТА) и  $36,4 \pm 8,6$  кДж/моль (по данным ИК-спектроскопии).

Кинетика и механизм процессов отверждения эпоксиаминных композиций в настоящее время интенсивно изучаются [1–6]. Имеющиеся данные свидетельствуют о сложном характере процесса отверждения, механизм и кинетические закономерности которого зависят от функциональности и природы эпоксидного олигомера и отвердителя [1, 4, 6], температурного режима и глубины отверждения [3, 6, 7]. Однако большинство известных работ относится к ненаполненным системам. В то же время имеются данные о влиянии наполнителей на кинетику отверждения и свойства получаемых композитов [5, 8–10]. Сведения о закономерностях отверждения эпоксидных композиций, содержащих высокодисперсные наполнители, практически отсутствуют.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения методами ДТА и ИК-спектроскопии кинетических закономерностей отверждения наполненной каолином (19 вес. ч.) эпоксидной композиции на основе эпоксидного олигомера УП-655 (содержание эпоксидных групп 23,2 вес. ч.).

Отвердителем служил аминный отвердитель УП-0638 (весовая доля третичного азота 18,5). Соотношение эпоксидных групп и аминного водорода 1 : 1,09 близко к стехиометрическому. Наполнитель использовали в виде высокодисперсного порошка с наиболее вероятным размером частиц 1–3 мкм.

ДТА эпоксидных композиций проводили на дериватографе Q-1500 D (ВНР) в изотермическом режиме в интервале 313–363 К. ИК-спектры снимали на автоматическом спектрофотометре «Specord M-80» (ГДР), ширина щели  $12\text{ см}^{-1}$ , время интегрирования 1 с. Ввиду интенсивного поглощения наполненных каолином композиций в области  $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  для исследований методом ИК-спектроскопии использовали композиции без наполнителя. Отверждение проводили в термостатируемой кювете с окнами КВг в интервале 313–353 К. Регистрацию ИК-спектров осуществляли в циклическом режиме. Оценку кинетики отверждения проводили по изменению оптической плотности полосы  $916\text{--}920\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания эпоксидной группы [11]). В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения  $1604\text{ см}^{-1}$ , связанную с деформационными колебаниями бензольного кольца.

На рис. 1 приведены ДТА-кривые отверждения при различных температурах. На полученных кривых можно выделить два участка: I соответствует прогреванию композиции до заданной температуры, II — отвержд-