

УДК 541.64:542.952

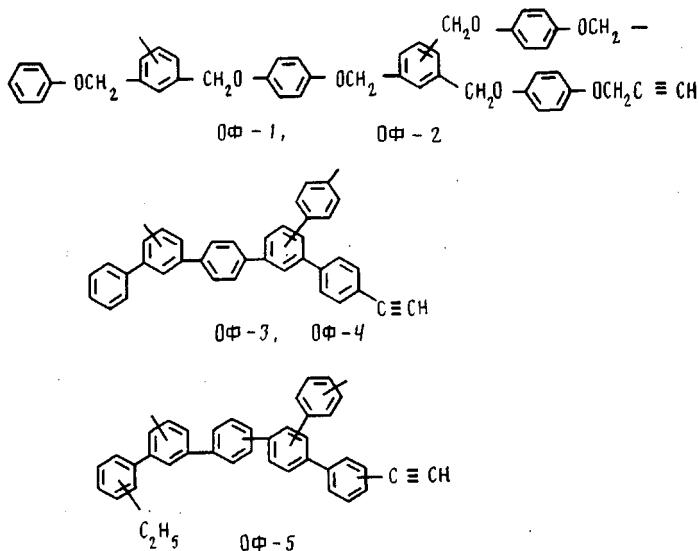
© 1991 г. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, А. С. Курапов,
Л. И. Комарова, В. У. Новиков, И. П. Антонова-Антипова

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ
ГРУППЫ**

Методом ИК-спектроскопии и свободных затухающих колебаний исследована кинетика отверждения олигофениленов, содержащих концевые ацетиленовые группы, и препрогона их основе, а также вязкоупругие свойства образцов стеклопластиков. Анализ кинетических кривых изменения упругих свойств с использованием различных математических моделей показал, что наиболее полно процесс отверждения описывается моделью с параметрами, отражающими эффект автоускорения, и моделью с параметрами релаксации.

Одним из путей создания тепло- и термостойких материалов является получение растворимых и плавких олигомеров, содержащих функциональные группы, способные при последующей обработке образовывать нерастворимые и неплавкие продукты. К таким группам, в частности, относятся ацетиленовые группы, которые могут быть введены практически во все классы полимеров [1, 2]. Ацетиленсодержащие олигомеры способны к термическому отверждению при 180–250° без выделения летучих соединений с образованием продуктов трехмерного строения.

В работе синтезированы олигофенилены (ОФ) следующего строения:



Все ОФ получали совместной полициклотримеризацией ди- и моноэтинильных производных в присутствии кобальтоцена. Олигофенилены ОФ-1 и ОФ-2 получали из дипропаргилового эфира гидрохинона и пропаргилового эфира фенола, взятых в различных соотношениях; ОФ-1 и ОФ-2 отличаются друг от друга количеством концевых этинильных групп [3]. ОФ-3 и ОФ-4 получали из *n*-диэтинилбензола и фенилацетиlena, взятых в различных соотношениях [4]. ОФ-5 получали из технического диэтинил-

бензола, представляющего собой смесь *n*- и *m*-диэтилбензолов и *n*- и *m*-этилфенилацетиленов [4].

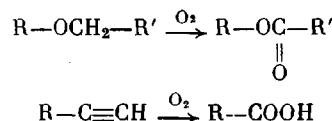
В настоящей работе ставилась цель методами ИК-спектроскопии и акустики изучить процессы отверждения олигофениленов, содержащих ацетиленовые группы.

ИК-спектроскопическое исследование процесса отверждения ОФ проводили на образцах в виде пленки на пластиинке КВг. Отверждение осуществляли в изотермических условиях в печи. Через определенные промежутки времени регистрировали ИК-спектры пленок. Спектры снимали при комнатной температуре на спектрофотометре UR-20. По интенсивности полос поглощения оценивали содержание концевых ацетиленовых групп, выраженное через ненасыщенность, равную отношению числа этинильных групп к фенильным, определенному по внутреннему стандарту ИК-спектроскопии. Измерения проводили по отношению оптических плотностей в максимуме полос поглощения 3300 см⁻¹ и 3030–3060 см⁻¹, характерных для колебаний этинильных и фенильных групп.

Кинетику отверждения олигомеров, нанесенных на стеклоткань НПУ-05-76, и вязкоупругие свойства ленточных микрообразцов стеклопластиков изучали методом обратного крутильного маятника с регистрацией колебаний на осциллографе [5].

В ИК-спектрах образцов ОФ, прогретых при 200° на воздухе, происходит уменьшение интенсивностей полос поглощения 3300 и 2140 см⁻¹, характерных для этинильных групп. Наряду с этим в ИК-спектрах образца ОФ-1, полученного на основе пропаргиловых эфиров, также уменьшается интенсивность полос поглощения 2870–2930 см⁻¹ (CH₂-группа) и появляются полосы, соответствующие колебаниям карбонильных групп: 1700 см⁻¹ (карбоксильная группа) и 1730 см⁻¹ (сложноэфирная группа), а также широкой полосы в области 3400–3600 см⁻¹, присущей гидроксильной группе, что свидетельствует о протекании процессов окисления при прогревании тонких пленок ОФ-1 на воздухе.

Сложноэфирная группировка, вероятно, образуется при окислении метиленовых группировок, присутствующих в молекуле ОФ-1, полученного на основе пропаргиловых эфиров, а карбоксильная группа — при окислении концевых ацетиленовых групп:



В случае ОФ-3, не содержащего метиленовые группы, в ИК-спектрах появляется только полоса поглощения 1700 см⁻¹ (COOH) за счет окисления этинильных групп.

Чтобы исключить процессы окисления, дальнейшее исследование проводили в атмосфере аргона. В результате этого в ИК-спектрах ОФ уменьшаются интенсивности полос поглощения 2140 и 3300 см⁻¹ и отсутствуют полосы 1700, 1730 и 3400–3600 см⁻¹.

В процессе термообработки ОФ происходит изменение ненасыщенности, причем с увеличением температуры скорость превращения ацетилено-

Таблица 1
Зависимость степени отверждения различных ОФ от времени при 220°

Олигомер	T [*] размягч., °C	H ₀	α (%) за время t, мин					
			10	20	35	50	90	180
ОФ-1	20	0,22	25	64	—	100	—	—
ОФ-2	30	0,37	75	84	—	100	—	—
ОФ-3	175	0,08	12	—	58	—	81	100
ОФ-4	140	0,15	20	61	72	84	100	—
ОФ-5	104	0,12	41	83	91	100	—	—

* Определено из термомеханических кривых при скорости нагревания 2 град/мин, диаметре пуансона 4 мм и нагрузке 100 г, при температуре отверждения 220°.

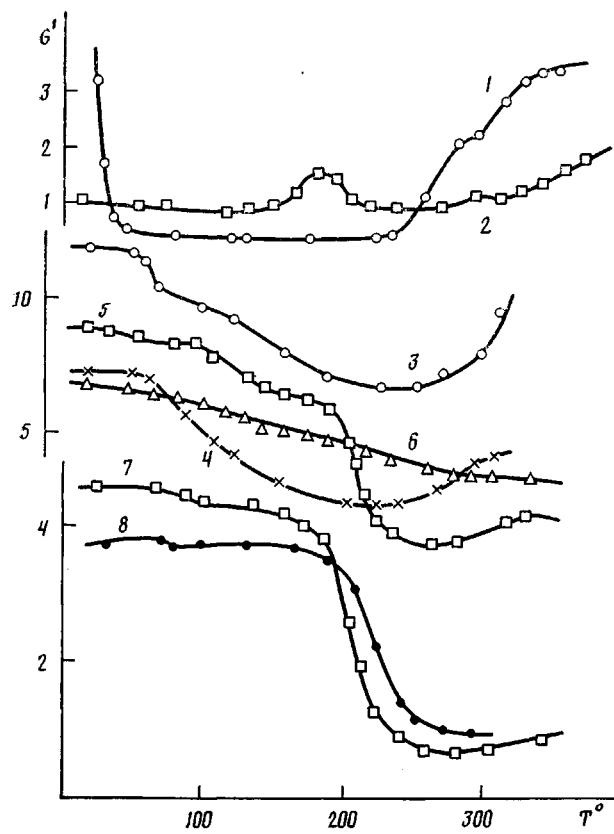


Рис. 1. Температурные зависимости относительного модуля сдвига образцов препрегов (1, 2) и стеклопластиков (3–8) на основе ОФ-1 (1, 3, 4, 5, 6) и ОФ-3 (2, 7, 8), отверженных при 200° (3, 7), 210° (4), 220° (5, 8) и 240° (6)

вых групп резко возрастает. Так, в случае ОФ-1 при 200° ненасыщенность падает до нуля за 260 мин, а при 220° за 50 мин.

В табл. 1 представлено изменение степени отверждения различных ОФ в зависимости от продолжительности прогревания при 220°. Степень отверждения α была рассчитана по формуле [6]

$$\alpha = \frac{H_0 - H_t}{H_0} \cdot 100\%$$

где H_0 и H_t – ненасыщенность исходная и в момент времени t .

Данные табл. 1 показывают, что скорость отверждения олигофениленов ОФ-1 и ОФ-2, а также ОФ-3 и ОФ-4 узеличивается с ростом ненасыщенности олигофениленов. Одновременно, чем выше температура размягчения, тем ниже скорость отверждения олигомера. Очевидно, что высокая подвижность ацетиленовых групп в расплаве ОФ-1 и ОФ-2 приводит к быстрому отверждению этих полимеров. В то же время ОФ-3 только начинает размягчаться при температуре отверждения, что связано с жесткостью его структуры. Поэтому скорость отверждения образца ОФ-3 наименьшая.

Эти особенности поведения олигофениленов нашли отражение на криевых температурной зависимости упругой и диссипативной характеристик препрегов, приготовленных из олигофениленов ОФ-1 и ОФ-3 (рис. 1).

Общим для этих криевых является то, что с повышением температуры наблюдается переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние (или вязкотекучее) олигомера (модуль понижается), после чего при температурах выше 200° начинается отверждение (упругость растет).

Имеются отклонения от обычного хода криевых, присущего структурирующимся системам. Так, для образца ОФ-3 (рис. 1, кривая 2) при при-

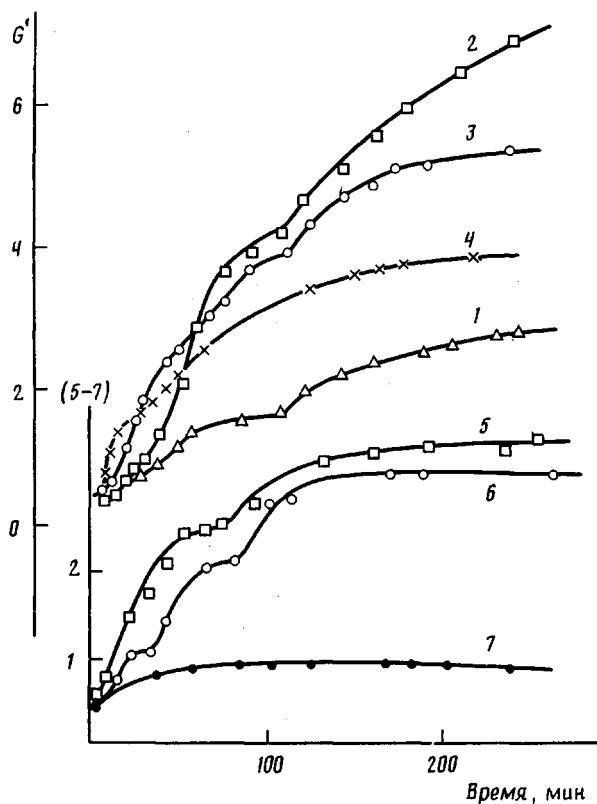


Рис. 2. Кинетические кривые изменения модуля сдвига препрогона основе олигофениленов ОФ-1 (1–4) и ОФ-3 (5–7) при 200 (1, 5), 210 (2), 220 (3, 6), 240 (4) и 160° [7]

ближении к 200° устойчиво проявляется максимум на кривой, который, по-видимому, может быть результатом начала полимеризации по этинильным группам [1]. Однако содержание этинильных групп в ОФ-3 мало (табл. 1), что не позволяет получить высокоразвитой пространственной сетки. Поэтому с ростом температуры модуль сдвига снова уменьшается вследствие увеличения молекулярной подвижности. Косвенным подтверждением рассмотренного механизма поведения ОФ-3 служит высокое содержание низкомолекулярной фракции в отверженном при 220° полимере.

Выявление температурных областей интенсивного отверждения олигомеров позволило провести исследование кинетических закономерностей процесса. Кинетику изучали по изменению упругих свойств образцов препрогонов в зависимости от продолжительности воздействия постоянной температуры в интервале от 200 до 240°. Характерные кривые зависимости модуля сдвига препрогонов на основе ОФ-1 и ОФ-3 от времени приведены на рис. 2 (кривые 1–4). Как видно из рис. 2, одной из особенностей данных систем является наличие инверсии, т. е. некоторое уменьшение показателя упругости на завершающей стадии отверждения. Это можно объяснить, лишь представив отвержение как процесс, при котором химическое взаимодействие происходит настолько интенсивно, что молекулярное движение мешает структуре плотно упаковаться. В результате такого отверждения образуется молекулярно рыхлая структура.

О справедливости такого предположения свидетельствуют результаты исследования температурной зависимости модуля сдвига образцов стеклопластиков, отверженных при различных температурах (рис. 1, кривые 3–8). В данном случае также наблюдается инверсия: образцы, отверженные при более высоких температурах, имеют, как правило, более низкий модуль в стеклообразном состоянии и более высокий в высокоэластичном [5].

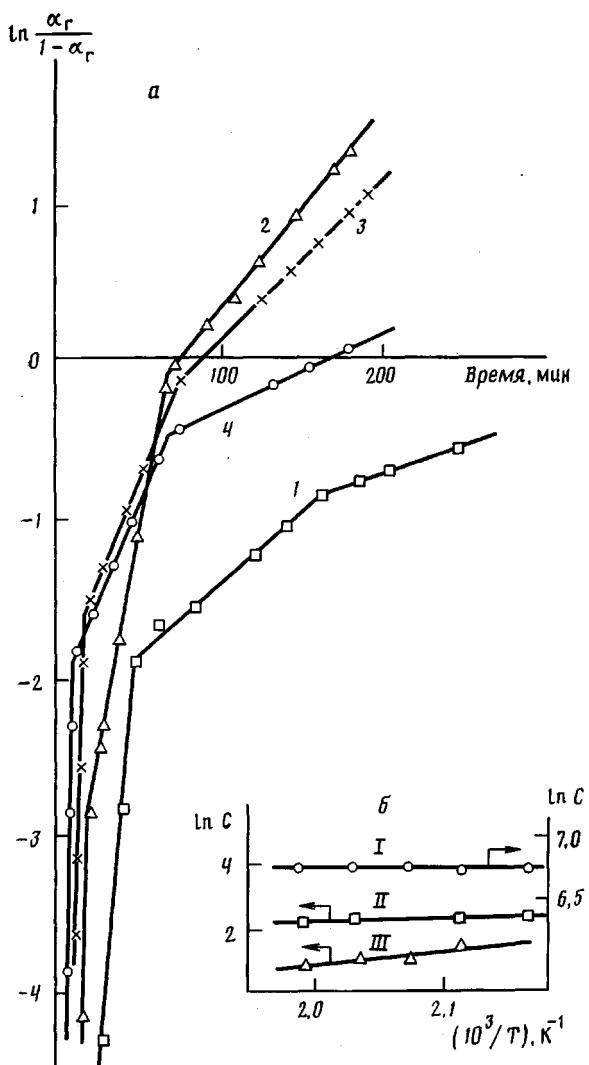


Рис. 3. Кинетические кривые для препрега ОФ-1 в координатах модели с автоускорением (а) и температурная зависимость коэффициента C , отражающего эффект автоускорения (б). Здесь и на рис. 4: $T = 200$ (1), 210 (2), 220 (3) и 240° (4) (а); I, II, III – стадии отверждения (б)

Другой особенностью зависимостей $G(t)$ является ступенчатое повышение упругости системы. Как видно из рис. 2, наблюдается ступенчатый ход кривых отверждения препрегов на основе ОФ-1 и ОФ-3 в случае проведения отверждения при температурах 200 – 220° , являющихся, вероятно, оптимальными для данного процесса. В начале каждой стадии происходит повышение показателя упругости. Затем скорость его роста замедляется, приближаясь к предельному значению.

Для более полной характеристики процесса отверждения олигофениленов провели анализ кинетических кривых изменения упругих свойств с использованием различных математических моделей, включая модели, описывающие реакции первого, второго и третьего порядков, уравнения Аврами, различных вариантов автокаталитических моделей. Результаты анализа показали, что процесс отверждения достаточно сложен и до наиболее глубоких степеней превращения описывается моделью с параметрами, отражающими эффект автоускорения, и имеющей вид [7]

$$\alpha_r = k(1 - \alpha_r)(1 - C_a \alpha_r),$$

где $\alpha_r = (G_t' - G_h')/(G_\infty' - G_h')$ – степень превращения, эквивалентная

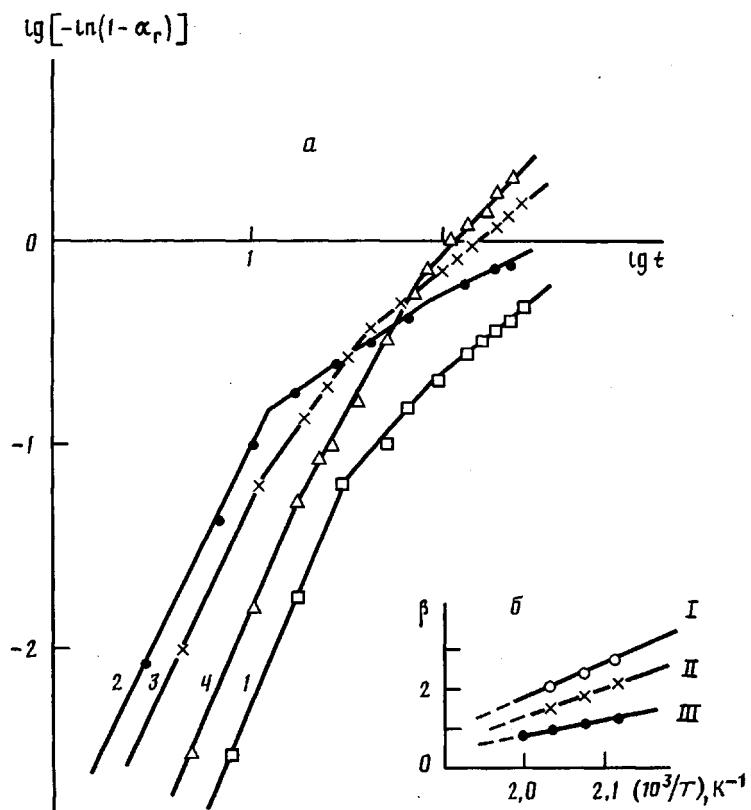


Рис. 4. Кинетические кривые препрега ОФ-1 в координатах релаксационной модели (а) и температурная зависимость параметра β (б)

гель-фракции, при этом G'_n , G'_t и G'_∞ — начальное, текущее и предельно возможное значения модуля соответственно; k — константа скорости реакции; C_a — параметр, отражающий эффект автоускорения.

Результаты обработки кинетических кривых $\alpha_r(t)$ в соответствии с этой моделью подтверждают ступенчатость (стадийность) изменения α_r . При этом первая стадия имеет наибольшие величины энергии активации и параметра C_a , отражающего эффект автоускорения (рис. 3). У второй и третьей стадий эти параметры между собой не различаются (табл. 2).

Предположив, что при отверждении препрегов на основе ОФ релаксационные процессы могут оказывать существенное влияние, воспользовались моделью с параметрами, характеризующими релаксационные процессы. Эта модель описывается зависимостью вида [8]

$$\alpha_r = 1 - \exp[-(t/\tau)^\beta],$$

где t — время измерения, τ — время релаксации, β — параметр, характери-

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных данных по моделям с параметрами автоускорения и релаксации

Стадии отверждения	U_a , кДж/моль	k_{0a} , с ⁻¹	C_a	U_p , кДж/моль	τ_0 , с	β
	модель с параметром автоускорения			модель с параметром релаксации		
I	98,5	$1,6 \cdot 10^{-15}$	6,7	37,9	$1 \cdot 10^{-8}$	2-3
II	79,0	$3,7 \cdot 10^{-8}$	2	40,0	$1 \cdot 10^{-3}$	1-2
III	79,0	$3,7 \cdot 10^{-8}$	1	53,0	$1 \cdot 10^{-11}$	0,5-1,0

зующий ширину спектра времен релаксации, причем чем он меньше, тем более однородна структура.

Кинетические данные изменения показателя упругости, обработанные в соответствии с этой моделью, также указывают на ступенчатость процесса отверждения (рис. 4). Энергия активации релаксационных процессов несколько возрастает с переходом от стадии I к стадии II и далее к стадии III. Параметр β , характеризующий ширину спектра времен релаксации, уменьшается. С повышением температуры и глубины отверждения этот параметр стремится к одной постоянной величине, равной 0,3 (рис. 4, б), которая могла бы быть достигнута при $T_{\text{отв}}=270^\circ$.

Сужение релаксационного спектра с увеличением степени отверждения связано, по-видимому, с тем, что средняя величина участков цепей, осуществляющих микроброуновское движение, не может иметь любую величину, а стремится к величине, равной межузловому расстоянию [9]. Вместе с этим ступенчатость процесса отверждения является, вероятно, проявлением гель-эффекта [9, 10]. На начальных стадиях отверждения образуются микрогетерогенные области трехмерного продукта, в которых скорость полимеризации значительно выше, чем в остальной массе, поэтому происходит быстрый рост модуля. После того как в указанных областях реакционные группы прореагируют, скорость роста модуля замедляется. Далее эти процессы постепенно распространяются на весь образец. Наибольшее влияние они оказывают на первой стадии, поэтому в дальнейшем параметры C_a и β , отражающие автоускорение и релаксационные процессы, уменьшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hergenrother P. M. // J. Macromolec. Sci. C. 1980. V. 19. № 1. Р. 1.
2. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 3. С. 513.
3. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Курапов А. С., Антонова-Антикова И. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1188.
4. Коршак В. В., Сергеев В. А., Кочеткова Н. С., Черномордик Ю. А., Леонова Е. В., Курапов А. С., Коган А. С., Пискунова Е. М., Мисюрев В. И. А. с. 1118649 СССР // Б. И. 1984. № 38. С. 69.
5. Перепечко И. И. // Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 52.
6. Levy R. L., Lee C. Y.-C. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 2. Р. 181.
7. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалев Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2149.
8. Heiss S.-V., Montrose S. I., Masedo P. B. // Non-Crystall. Solids. 1971. V. 6. № 1. Р. 37.
9. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. // Полиэфирокрилаты. М., 1967. С. 86.
10. Гладышев Г. П., Гибов К. М. // Полимеризация при глубоких степенях превращений и методы ее исследования. Алма-Ата, 1968. С. 26.

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

Поступила в редакцию
19.03.90

V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, A. S. Kurapov, L. I. Komarova,
V. U. Novikov, I. P. Antonova-Antipova

CURING OF OLIGOPHENYLENES CONTAINING ACETYLENE GROUPS

Summary

Kinetics of curing of oligophenylens containing end acetylene groups and prepgs on their basis as well as viscoelastic properties of glass-reinforced plastics samples have been studied by IR-spectroscopy and free attenuated vibrations methods. The analysis of kinetic curves of the change of elastic properties using various mathematical models shows the best description of the process with the model having parameters related with the autoacceleration effect and with the model having the relaxation parameters.