

УДК 541.64:542.954:539.2

О СТРУКТУРЕ ОТВЕРЖДЕННЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

© 1997 г. А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 25.03.96 г.
Принята в печать 19.05.97 г.

Проведены расчеты ряда физических характеристик (температура стеклования, плотность, показатель преломления) для отверженных фенолформальдегидных смол с различным строением повторяющегося фрагмента сетки. Использован подход, который позволяет оценивать физические характеристики полимерных сеток, основываясь только на их химическом строении. Особое внимание удалено влиянию водородных связей на температуру стеклования. Путем сопоставления расчетных и экспериментальных характеристик найдено, что реальная сетка отверженной фенолформальдегидной смолы содержит набор структур, и при этом водородное связывание происходит преимущественно в пределах одного и того же звена. С помощью метода планирования эксперимента установлен состав структур, входящих в сетку, который соответствует реально наблюдаемым интервалам физических характеристик отверженных фенолформальдегидных смол.

Несмотря на то, что фенолформальдегидные смолы (ФФС) являются одними из старейших представителей частосетчатых полимеров, интерес к их структуре и свойствам сохраняется до сих пор [1]. Имеется огромное количество работ, посвященных анализу структуры и свойств ФФС, однако единого мнения о химическом строении сетки, образованной этими смолами, до сих пор не существует. Это, по-видимому, связано с тем, что в зависимости от хода реакции отверждения ФФС структура сетки может быть различной. Другая причина обусловлена наличием в структуре сетки групп OH, способных к образованию водородных связей, которые могут появляться как при межмолекулярном взаимодействии групп OH, расположенных в соседних цепях ФФС, так и при взаимодействии между группами OH в пределах одного и того же повторяющегося звена.

Поскольку такие понятия как “межмолекулярное взаимодействие” и “внутримолекулярное взаимодействие” трактуются разными авторами неодинаково, следует пояснить тот смысл, который вкладывается в них в настоящей работе. Это удобно сделать с помощью упрощенной схемы, изображенной на рис. 1. Рисунок 1а демонстрирует случай межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию сетки физических (водородных) связей между цепями. Естественно, что образование сетки способствует повышению температуры стеклования. Рисунок 1б отображает ситуацию, когда две группы OH находятся в пределах одного и того же звена линейного фраг-

мента ФФС. В таком случае водородное связывание происходит в пределах данного звена, а сетка физических связей между соседними цепями не образуется. Этот вопрос был детально проанализирован в работе [2] на примере полииимидафенилхиноксалинов и полиамидафенилхиноксалинов. Разумеется, реально могут существовать различные типы межмолекулярного взаимодействия (водородного связывания), оказывающего, как будет показано ниже, существенное влияние на свойства ФФС.

В отверженной ФФС, согласно имеющимся данным, могут присутствовать следующие

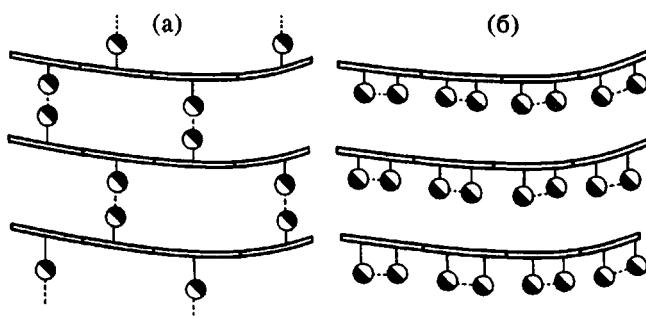
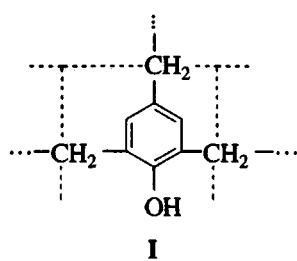


Рис. 1. Схематическое изображение сетки водородных связей. Связывание осуществляется между соседними цепями (а), связывание осуществляется в пределах одного повторяющегося звена (б).

структуры (повторяющийся фрагмент сетки отмечен штриховыми линиями):

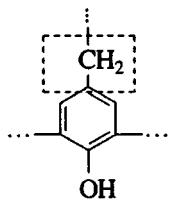


Расчет температуры стеклования сетки проведен по соотношению [3–5]

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_x + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки, который складывается из ван-дер-ваальсовых объемов ΔV_i отдельных атомов; a_i и b_j – наборы инкрементов, характеризующих соответственно энергию слабых (дисперсионных) и сильных (диполь-дипольных, водородные связи) межмолекулярных взаимодействий; K_i – набор инкрементов, характеризующих энергию химических связей; индексы “*л*” и “*у*” относятся соответственно к повторяющимся звеньям линейных фрагментов и узлов сетки.

Согласно определению химического строения узла сетки, данному в работах [3–5], узел включает атом, от которого происходит разветвление, а также соседние атомы со своими заместителями. Для структуры I такой набор атомов заключен в пространстве, обведенном штриховыми линиями



Естественно, что весь узел сетки содержит три таких набора атомов. Тогда для структуры I имеем¹

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l &= 3 \left(\Delta V_{C,19} + \frac{1}{2} \Delta V_{C,12} + \frac{1}{2} \times 2 \Delta V_{H,120} \right) + \\ &+ 2 \Delta V_{C,18} + 2 \Delta V_{H,120} + \Delta V_{C,20} + \Delta V_{O,129} + \Delta V_{H,121} = \end{aligned}$$

¹ Здесь и далее номера атомов соответствуют их номерам в таблице на с. 104 монографии [4].

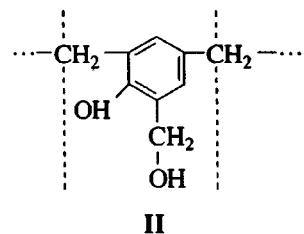
$$\begin{aligned} &= 3 \left(8.4 + \frac{1}{2} \times 12.6 + \frac{1}{2} \times 2 \times 2.0 \right) + \\ &+ 2 \times 12.7 + 2 \times 2.0 + 11.65 + 5.2 + 4.7 = 101.1 \text{ \AA}^3; \\ \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_l &= a_C (2 \Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20}) + \\ &+ a_H (2 \Delta V_{H,120} + \Delta V_{H,121}) + a_{O,6} \Delta V_{O,129} + b_h = \\ &= [0.021 \times (2 \times 12.7 + 11.65) + 19.93 \times \\ &\times (2 \times 2.0 + 4.7) + 7.03 \times 5.2 - 139.6] \times 10^{-3} = \\ &= 71.6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1} \\ \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_l &= K_C \left(\Delta V_{C,19} + \frac{1}{2} \Delta V_{C,12} \right) + \\ &+ K_H 2 \times \frac{1}{2} \Delta V_{H,120} = \left[1.15 \left(8.4 + \frac{1}{2} \times 12.6 \right) + \right. \\ &\left. + 2.307 \times 2 \times \frac{1}{2} \times 2.0 \right] \times 10^{-3} = 21.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Подстановка $(\sum_i \Delta V_i)_l$, $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_l$ и $(\sum_i K_i \Delta V_i)_l$ в уравнение (1) приводит к значению температуры стеклования сетки в случае идеальной структуры I, равному 743 К.

Ниже приведены экспериментальные характеристики отверженной ФФС.

Температура стеклования T_g , К	343–433
Плотность d_3 , г/см ³	1.24–1.33
Показатель преломления n_3	1.57–1.63
Коэффициент объемного расширения $\alpha_{G,3}$, К ⁻¹	$(1.80–2.25) \times 10^{-4}$
Мольная теплоемкость C_p^s , Дж/моль град	121–201

Полученная расчетная величина T_g существенно выше экспериментальных значений T_g , и, следовательно, реальная сетка по своей структуре отличается от идеальной структуры I



Такая возможная структура ФФС относится к линейному полимеру (штриховыми линиями отмечено повторяющееся звено). Для этой структуры

$$\sum_i \Delta V_i = 123.05 \text{ \AA}^3;$$

$$\sum_i a_i \Delta V_i = 505.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$$

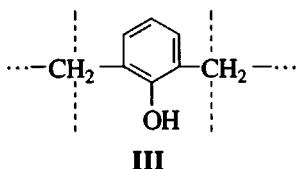
Если обе группы OH участвуют в образовании водородных связей между цепями (как на рис. 1а), то

$$\sum_j b_j = 2b_h + b_u;$$

$$\begin{aligned} \sum_j b_j &= (-139.6 \times 2 + 16.0) \times 10^{-3} = \\ &= -263.2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Подстановка значений параметров в уравнение (1) приводит к величине T_g для идеальной линейной структуры II, равной 508 К. Это значение, как и для структуры I, выше температурного интервала, в котором наблюдается α -переход для ФФС.

Структура



образует только линейные цепи; повторяющееся звено заключено между штриховыми линиями. Для структуры III имеем

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_3 = 99.05 \text{ \AA}^3$$

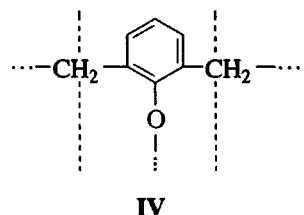
$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_3 = 331.9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \sum_j b_j &= b_h + b_u = \\ &= (-139.6 + 16.0) \times 10^{-3} = -123.6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

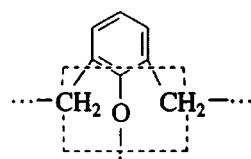
Подстановка значений параметров в уравнение (1) приводит к величине T_g для идеальной структуры III, равной 476 К. Эта величина T_g несколько

выше температурного интервала α -перехода для ФФС.

Структура



образует сетку, повторяющийся фрагмент которой заключен между штриховыми линиями. Узел этой сетки обведен штриховыми линиями на схеме



Для структуры IV имеем

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 = 120.7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$$

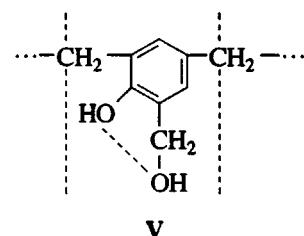
$$\left(\sum_j b_j \right)_4 = 0$$

$$\left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_4 = 56.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$$

Подстановка этих значений в уравнение (1) приводит к T_g идеальной сетки, построенной из структуры IV, равной 515 К.

Таким образом, T_g для такого сетчатого полимера была бы достаточно высокой.

Структура



с точки зрения брутто-формулы та же, что и структура II, но в данном случае водородное связывание происходит внутри одного повторяющегося звена. Такая структура описана в работе [6].

Если водородные связи образуются между соседними группами OH, расположенными в одном повторяющемся звене, то, как отмечено выше, физическая сетка, обусловленная водородными

Таблица 1. Расчетные значения T_g , d , n , α_G и C_p^s для идеальных структур отверженной ФФС

Идеальная структура ФФС	T_g , К	d , г/см ³	n , отн. ед.	$\alpha_G \times 10^{-4}$, К ⁻¹	C_p^s , Дж/(моль град)
I	743	1.253	1.621	1.30	133.3
II	508	1.250	1.583	1.89	177.2
III	476	1.205	1.604	2.02	131.3
IV	515	1.301	1.645	1.86	109.1
V	300	1.250	1.583	3.20	177.2

связями между цепями, не образуется. Тогда величина $\sum_j b_j$ рассчитывается следующим образом: поскольку данная структура линейная, нужно ввести инкремент b_m , учитывающий m -замещение в ароматическом ядре; кроме того, имеются два ответвления от ароматического ядра, что требует введения двух инкрементов b_d . Тогда $\sum_j b_j = b_m + 2b_d = 16.0 - 2 \times 55.4 = -94.8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$.

Подстановка значений $\sum_i \Delta V_i$, $\sum_i a_i \Delta V_i$ и $\sum_j b_j$ в уравнение (1) приводит к значению температуры стеклования для структуры V, равному 300 К. Эта величина T_g лежит ниже температурного интервала α -перехода для отверженных ФФС.

Как видно, расчетные значения температуры стеклования ни для одной из возможных идеальных структур ФФС не попадают в интервал экспериментальных значений температуры стеклования T_g . Это позволяет предположить, что структура отверженной ФФС является более сложной, чем рассмотренные идеальные. Такое предположение делается большинством исследователей. Вероятнее всего, реальная структура ФФС состоит из набора рассмотренных идеальных структур.

С целью установления наиболее вероятной реальной структуры ФФС рассчитаем, кроме T_g , такие характеристики отверженных ФФС, как плотность d , показатель преломления n , коэффициент объемного расширения α_G и мольная теплоемкость C_p^s . Выбор указанных характеристик обусловлен их важностью и чувствительностью к изменению структурной формулы вещества. Кроме того, с повышением температуры стеклования для разных идеальных структур ФФС может наблюдаться как рост, так и снижение значений других характеристик, что важно для поиска

наиболее вероятной структуры ФФС с помощью метода планирования эксперимента (см. ниже).

Расчет d проводили по соотношению [4]

$$d = \frac{k_{cp} M}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (2)$$

где k_{cp} – средний коэффициент молекулярной упаковки, который для аморфных полимеров равен 0.681; M и $\sum_i \Delta V_i$ – соответственно ММ и ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки; N_A – число Авогадро. Расчетные значения плотности ФФС для структур I–V приведены в табл. 1.

Показатель преломления n рассчитывали по уравнению [4]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R k_{cp}}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (3)$$

Здесь R – мольная рефракция, которая складывается из рефракций отдельных атомов и инкрементов для разных типов связей (двойные, тройные). Значения величин n для различных структур, найденных с помощью уравнения (3), приведены в табл. 1.

Расчеты мольной теплоемкости C_p^s в стеклообразном состоянии полимера проводили по соотношению, полученному в настоящей работе

$$C_p^s = \sum_i C_{p,i}^s \Delta V_i + C_0, \quad (4)$$

где $C_{p,i}^s$ – парциальные теплоемкости, характерные для каждого атома; ΔV_i – ван-дер-ваальсов

объем i -го атома; C_0 – константа (подробнее метод расчета теплоемкости будет описан в дальнейшем).

Коэффициент объемного расширения α_G в стеклообразном состоянии рассчитывали по формуле, предложенной в работе [4]

$$\alpha_G = \frac{\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j}{\sum_i \Delta V_i} \quad (5)$$

(α_i – парциальные коэффициенты объемного расширения, обусловленного дисперсионным взаимодействием i -го атома с соседним; β_j – константы, учитывающие вклад сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь–дипольное взаимодействие и водородные связи)).

Величина α_G напрямую связана с температурой стеклования соотношением

$$\alpha_G = \frac{0.096}{T_g(\text{K})} \quad (6)$$

Расчетные значения величин C_p^s и α_G для всех пяти идеальных структур представлены в табл. 1.

Сопоставление расчетных значений характеристик ФФС для возможных идеальных структур (табл. 1) с их экспериментальными значениями позволяет сделать вывод о том, что, как и предполагалось, отверженная ФФС представляет собой не идеальную сетку, а содержит набор структур. Для установления параметров этого набора воспользуемся методом планирования эксперимента для многокомпонентных систем, который включает построение симплексных решеток и полиномиальных моделей состав–свойство. В качестве независимых переменных X таких моделей примем доли рассмотренных выше идеальных структур, сочетание которых и определит реальный структурный состав отверженной ФФС: x_1 – структура I, x_2 – структура V, x_3 – структура III и x_4 – структура IV, а в качестве функций отклика Y – свойства отверженной ФФС: T_g – температуру стеклования; d – плотность, n – показатель преломления, α_G – коэффициенты объемного расширения, C_p^s – мольная теплоемкость.

Как видно, вместо идеальной структуры II в качестве независимой переменной рассматривается структура V, отличающаяся наличием водородного связывания групп OH внутри одного по-

вторяющегося звена. При прочих одинаковых характеристиках это обеспечивает низкое значение температуры стеклования (табл. 1).

Зависимость функций отклика Y от переменных X будем искать в виде модели второго порядка [7]

$$Y = \sum_{1 \leq i \leq 4} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq 4} \beta_{ij} x_i x_j, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_i &= y_i \\ \beta_{ij} &= 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j \quad (i, j = \overline{1, 4}) \end{aligned} \quad (8)$$

План эксперимента и соответствующая ему симплексная решетка приведены соответственно в табл. 2 и на рис. 2а.

Как видно из диаграммы, точки плана эксперимента с одним индексом y_i находятся в вершинах тетраэдра, с двумя индексами y_{ij} – в середине ребра тетраэдра, имеющего вершины i и j . Значения функций отклика T_g , d , n , α_G и C_p^s в точках плана эксперимента y_i , находящихся в вершинах тетраэдра, вычисляли по формулам (1)–(4) и (6), а в промежуточных точках плана эксперимента y_{ij} по следующим формулам:

$$\begin{aligned} T_g &= \left\{ \alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_3 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_3 + \alpha_4 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 + \right. \\ &\quad \left. + \alpha_5 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_5 \right\} / \left\{ \alpha_1 \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 \right] + \alpha_3 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_3 + \right. \\ &\quad \left. + \alpha_4 \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_4 + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_4 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \alpha_5 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_5 \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Таблица 2. Матрица плана эксперимента и расчетные значения характеристик ФФС в точках плана эксперимента

Точка плана эксперимента	Координаты точек плана эксперимента				Расчетные характеристики ФФС				
	x_1	x_2	x_3	x_4	T_g , К	d , г/см ³	n , отн. ед.	$\alpha_G \times 10^{-4}$, К ⁻¹	C_p^s , Дж/(моль град)
y_1	1	0	0	0	743	1.253	1.621	1.30	133.3
y_2	0	1	0	0	300	1.250	1.583	3.20	177.2
y_3	0	0	1	0	476	1.205	1.604	2.02	131.3
y_4	0	0	0	1	515	1.301	1.645	1.86	109.1
y_{12}	1/2	1/2	0	0	410	1.251	1.600	2.34	155.5
y_{23}	0	1/2	1/2	0	359	1.232	1.594	2.67	154.2
y_{13}	1/2	0	1/2	0	582	1.232	1.613	1.65	132.3
y_{14}	1/2	0	0	1/2	615	1.276	1.633	1.56	121.2
y_{24}	0	1/2	0	1/2	364	1.272	1.614	2.64	143.2
y_{34}	0	0	1/2	1/2	494	1.254	1.624	1.94	120.2

$$d = \{0.681(\alpha_1 M_1 + \alpha_3 M_3 + \alpha_4 M_4 + \alpha_5 M_5)\} / \left\{ N_A \times \right. \\ \left. + \alpha_5 R_5 \right\} / \left\{ N_A \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_3 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_3 + \right. \right. \quad (11)$$

$$\times \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_3 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_3 + \right. \quad (10) \\ \left. + \alpha_4 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 + \alpha_5 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_5 \right] \left. \right\}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \{0.681(\alpha_1 R_1 + \alpha_3 R_3 + \alpha_4 R_4 +$$

$$+ \alpha_4 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 + \alpha_5 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_5 \right]$$

$$C_p^s = \alpha_1 \left(\sum_i C_{p,i} \Delta V_i \right)_1 + \alpha_3 \left(\sum_i C_{p,i} \Delta V_i \right)_3 +$$

$$+ \alpha_4 \left(\sum_i C_{p,i} \Delta V_i \right)_4 + \alpha_5 \left(\sum_i C_{p,i} \Delta V_i \right)_5; \quad (12)$$

$$C_p^s = \alpha_1 C_{p,1}^s + \alpha_3 C_{p,3}^s + \alpha_4 C_{p,4}^s + \alpha_5 C_{p,5}^s + C_0;$$

$$\alpha_G = \frac{0.096}{T_g},$$

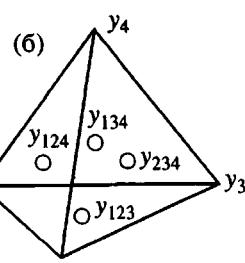
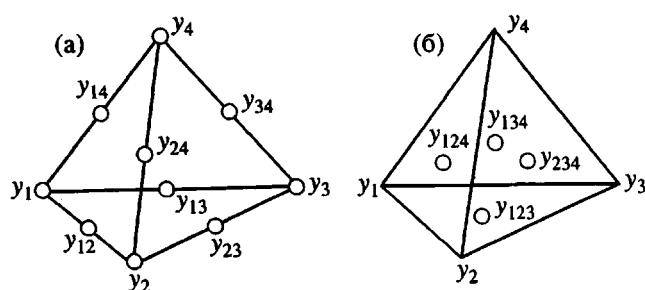


Рис. 2. Обозначение откликов в точках симплексной решетки: а – точки плана эксперимента, б – контрольные точки.

где величина T_g вычислялась по формуле (9). В соотношениях (9)–(12) α_1 , α_3 , α_4 и α_5 – мольные

Таблица 3. Погрешность прогноза свойств отверженной ФФС

Контрольные точки эксперимента	Координаты контрольных точек плана эксперимента				Характеристики ФФС в контрольных точках плана эксперимента					Относительная погрешность прогноза свойств ФФС, %				
	x_1	x_2	x_3	x_4	T_g/T_g'	d/d'	n/n'	$(\alpha_G/\alpha_G') \times 10^4$	$C_p^s/C_p^{s'}$	δT_g	δ_d	δ_n	δ_{α_G}	δC_p^s
y_{123}	1/3	1/3	1/3	0	$\frac{428}{431}$	$\frac{1.238}{1.259}$	$\frac{1.603}{1.602}$	$\frac{2.240}{2.235}$	$\frac{147.3}{147.3}$	-0.7	-1.7	0.1	0.2	0
y_{124}	1/3	1/3	0	1/3	$\frac{436}{442}$	$\frac{1.265}{1.266}$	$\frac{1.617}{1.615}$	$\frac{2.200}{2.200}$	$\frac{139.9}{139.9}$	-1.4	-0.1	0.1	0	0
y_{134}	1/3	0	1/3	1/3	$\frac{559}{558}$	$\frac{1.253}{1.254}$	$\frac{1.623}{1.624}$	$\frac{1.720}{1.714}$	$\frac{124.6}{124.6}$	0.2	-0.1	0.1	0.4	0
y_{234}	0	1/3	1/3	1/3	$\frac{394}{397}$	$\frac{1.252}{1.253}$	$\frac{1.611}{1.611}$	$\frac{2.440}{2.436}$	$\frac{139.2}{139.2}$	-0.8	-0.1	0	0.2	0

Примечания. В числителе приведены характеристики, рассчитанные по формулам (1)–(4) и (6), а в знаменателе – по полиномиальным моделям (13)–(17). Относительную погрешность прогноза свойств ФФС определяли по формуле $\delta y_{ijk} = \frac{y_{ijk} - y_{ijk}'}{y_{ijk}} \times 100\%$.

доли структур 1, 3, 4 и 5 соответственно; при этом $\alpha_1 = x_1$; $\alpha_3 = x_3$; $\alpha_4 = x_4$; $\alpha_5 = x_2$.

Используя значения функций отклика в точках плана эксперимента, приведенные в табл. 2, и уравнения (8) для расчета коэффициентов модели второго порядка (7), находим полиномиальные модели для описания свойств отверженной ФФС, в которых исключены незначимые коэффициенты:

$$T_g = 743x_1 + 300x_2 + 476x_3 + 515x_4 - 446x_1x_2 - 116x_1x_3 - 56x_1x_4 - 116x_2x_3 - 174x_2x_4; \quad (13)$$

$$d = 1.253x_1 + 1.250x_2 + 1.205x_3 + 1.301x_4 + 0.012x_1x_3 + 0.018x_2x_3 - 0.014x_2x_4; \quad (14)$$

$$n = 1.621x_1 + 1.583x_2 + 1.604x_3 + 1.645x_4 - 0.009x_1x_2; \quad (15)$$

$$\alpha_G = (1.3x_1 + 3.2x_2 + 2.02x_3 + 1.86x_4 + 0.36x_1x_2 + 0.24x_2x_3 + 0.44x_2x_4) \times 10^{-4}; \quad (16)$$

$$C_p^s = 133.3x_1 + 177.2x_2 + 131.3x_3 + 109.1x_4 + 0.84x_1x_2 \quad (17)$$

С использованием полученных полиномиальных моделей (13)–(17) и формул (1)–(4) и (6) в контрольных точках плана эксперимента, показанных на рис. 2б (точка плана с тремя индексами y_{ijk} находится в середине грани тетраэдра с вершинами i , j и k), были рассчитаны свойства отверженной ФФС.

Как видно из табл. 3, относительная погрешность прогноза свойств отверженной ФФС не превышает 1.7%, что является вполне приемлемым для использования полиномиальных моделей с целью определения реальной структуры отверженной ФФС, а также степени влияния идеальных структур на свойства ФФС. В частности, на рис. 3 в качестве примера показана графическая интерпретация полиномиальной модели температуры стеклования ФФС (модель 13) в области изменения соотношения идеальных структур I, III и V (при отсутствии идеальной структуры IV). Как видно, изолинии температуры стеклования ФФС представляют собой прямые линии. Это свидетельствует об аддитивности вклада отдельных идеальных структур в формирование свойств искомой реальной структуры ФФС, а также о том, что температура стеклования ФФС преимущественно определяется относительным содержанием идеальных структур I и V.

Поиск искомой реальной структуры отверженной ФФС заключается в определении такого соотношения между содержаниями идеальных структур I, III, IV и V, при котором выполняются

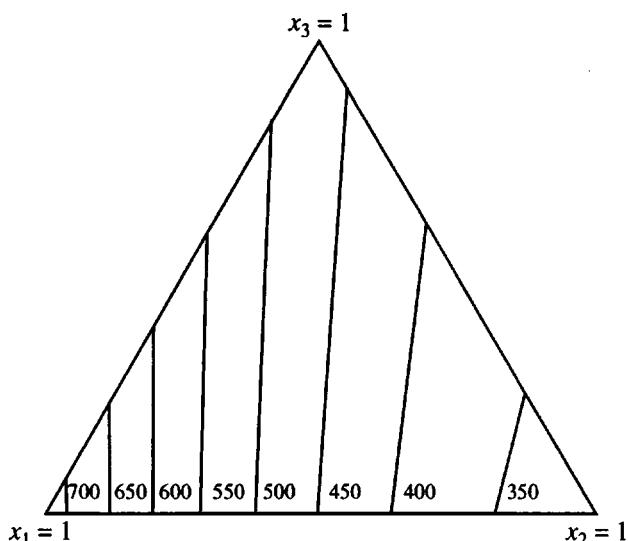


Рис. 3. Изолинии температуры стеклования T_g ФФС в области идеальных структур x_1 , x_2 и x_3 (при $x_4 = 0$).

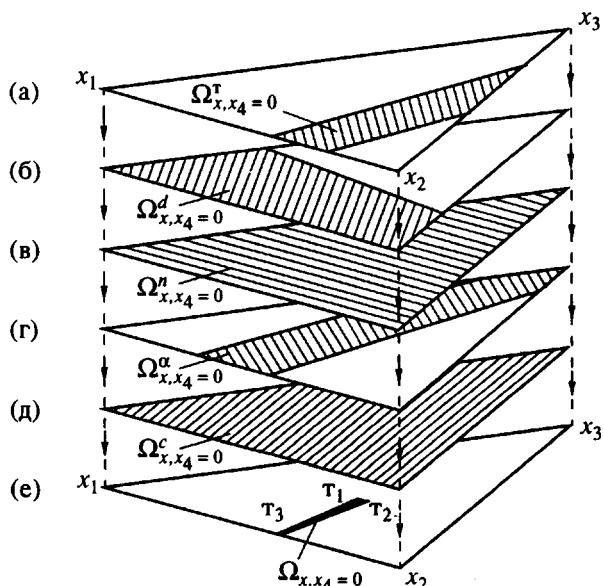


Рис. 4. Схематическое представление процедуры поиска допустимого набора идеальных структур ФФС Ω_x при $x_4 = 0$. а – область допустимого набора структур $\Omega_{x, x_4=0}^T$ для температуры стеклования отверженной ФФС; б – то же для плотности $\Omega_{x, x_4=0}^d$; в – то же для показателя преломления $\Omega_{x, x_4=0}^n$; г – то же для коэффициента объемного расширения; д – то же для мольной теплоемкости; е – область допустимого набора идеальных структур ФФС $\Omega_{x, x_4=0}$ с координатами вершин t_1 (0.35; 0.34; 0.31; 0.00); t_2 (0.34; 0.35; 0.31; 0.00); t_3 (0.55; 0.45; 0.00; 0.00).

ограничения, налагаемые экспериментальными значениями характеристик смолы, приведенными выше. Допустимые наборы этих идеальных структур Ω_x (при $\sum_i x_i = 1, 0 \leq x_i \leq 1, i = 1, -4$) устанавливали в такой последовательности. При фиксированном содержании структуры IV ($x_4 = \text{const}$) для каждой измеренной характеристики смолы T_g , d , n , α_G и C_p^s в области изменения переменных x_1 , x_2 и x_3 определяли области допустимых наборов трех остальных идеальных структур, последующее совмещение этих областей давало искомую область $\Omega_{x, x_4 = \text{const}}$.

Пример указанной процедуры при $x_4 = 0$ показан на рис. 4. Видно, что такие параметры отверженной ФФС, как показатель преломления (рис. 4в) и мольная теплоемкость (рис. 4д) не оказывают влияния на формирование области допустимого набора идеальных структур $\Omega_{x, x_4=0}$ (рис. 4г). По-видимому, влияние этих характеристик ФФС сказывается только при учете идеальной структуры IV и усиливается с увеличением ее содержания (рис. 5).

Область допустимого набора идеальных структур отверженной ФФС Ω_x определяли последовательным перебором областей $\Omega_{x, x_4 = \text{const}}$ при варьировании содержания структуры x_4 с шагом 0.01 в пределах от нуля до единицы. Установлено, что искомая область Ω_x представляет собой неправильную фигуру, координаты вершин которой приведены на рис. 6. Расположение области Ω_x в факторном пространстве идеальных структур ФФС позволяет сделать важный вывод о том, что реальная структура отверженной ФФС может быть представлена только сочетанием линейных (структур III и V) и сетчатых (структур I и IV) фрагментов полимерной цепи. Это подтверждается и другими исследованиями [6].

Для количественной оценки свойств ФФС, содержащей различные типы структур, подставим в исходные соотношения (9)–(12) все вычисленные нами параметры. В результате получим выражения для расчета температуры стеклования T_g , плотности d , показателя преломления n , коэффициента объемного расширения α_G и мольной теплоемкости C_p^s .

Один из возможных допустимых наборов идеальных структур (рис. 6) отвечает следующим относительным содержаниям структур: $\alpha_1 = 0.345$, $\alpha_5 = 0.345$, $\alpha_3 = 0.2$ и $\alpha_4 = 0.11$. Подставляя эти величины в соотношения (9)–(12), получаем для реальной сетки: $T_g = 429$ К, $d = 1.248$ г/см³, $n = 1.6057$, $\alpha_G = 2.238 \times 10^4$ К⁻¹, $C_p^s = 145.5$ Дж/(моль град).

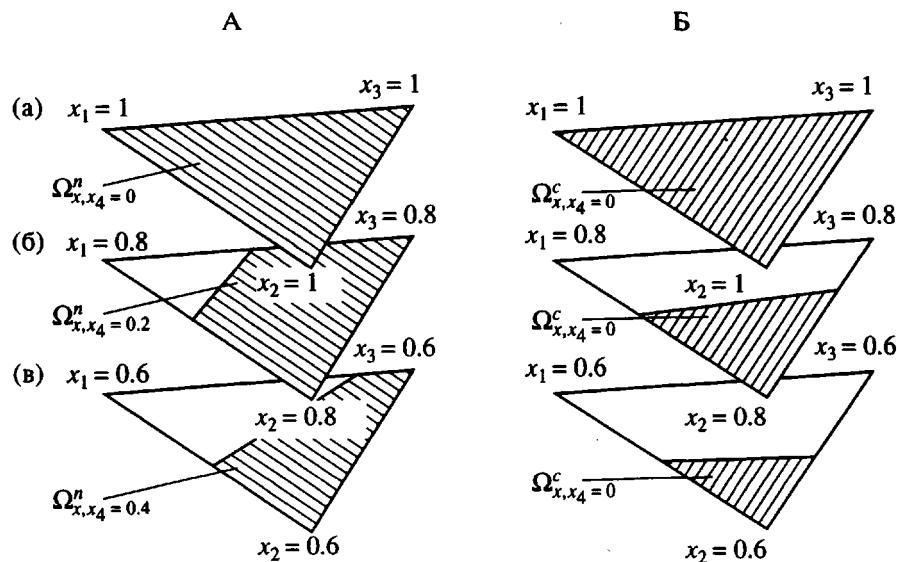


Рис. 5. Влияние идеальной структуры IV на изменение области допустимого набора идеальных структур Ω_x показателя преломления (А) и молярной теплоемкости (Б) отверженной ФФС. а – область допустимого набора идеальных структур ФФС Ω_x при $x_4 = 0$; б – то же при $x_4 = 0.2$; в – то же при $x_4 = 0.4$.

Видно, что все эти величины попадают в интервал экспериментальных значений (см. выше).

Поскольку область допустимого набора идеальных структур отверженной ФФС (рис. 6) является узкой, можно заключить, что рассмотренная нами реальная структура сетки близка к наиболее вероятной.

Таким образом, подход, предложенный в работах [3–5], совместно с методом планирования эксперимента позволяет сделать определенные вы-

воды о строении сложных частосетчатых систем, основываясь на сравнении экспериментальных и расчетных характеристик сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schuermann B.L. "Int. conf. Nano-structure and Self-assemblies in Polymer Systems". St. Petersburg; Moscow, 1995. OL 70.
2. Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Бычко К.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1473.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Пастухов А.В., Розенберг Б.А., Пономарева Т.И., Щеголевская Н.А., Маршалкович А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 56.
4. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
5. Askadskii A.A. Analysis of the Structure and Properties of High-Crosslinked Polymer Networks, Chemistry Reviews. Section B. V. 16. Pt. 3. Chur. Reading, Paris; Philadelphia; Tokyo; Melbourne: Harwood Academic Publ. GmbH, 1992.
6. Николаев А.Ф. // Синтетические полимеры и пластичные массы на их основе. М.; Л.: Химия. 1966. С. 421.
7. Зедчинидзе И.Г. // Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976.

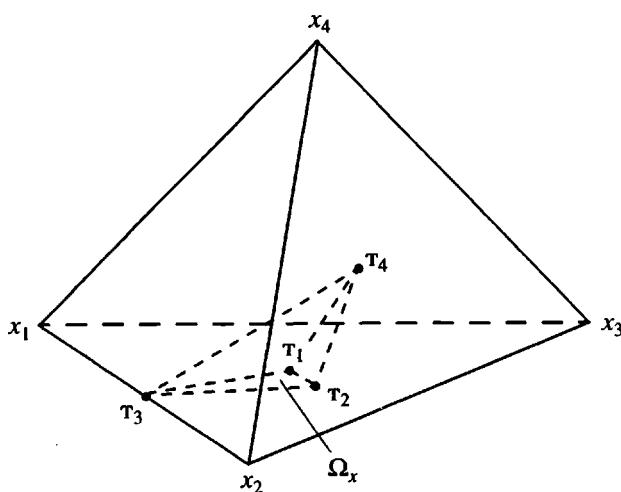


Рис. 6. Координаты вершин области допустимого набора идеальных Ω_x отверженной ФФС: $T_1 (0.35; 0.34; 0.31; 0.00)$; $T_2 (0.34; 0.35; 0.31; 0.00)$; $T_3 (0.55; 0.45; 0.00; 0.00)$ и $T_4 (0.00; 0.22; 0.13; 0.65)$.

The Structure of Cured Phenolformaldehyde Resins**A. A. Askadskii and V. I. Kondrashchenko***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Some physical characteristics (glass transition temperature, density, refractive index) for cured phenolformaldehyde resins (PFRs) with various structures of the repeated network unit were calculated. An approach to the calculation is proposed that allows the physical characteristics of polymer networks to be evaluated on the basis of their chemical structures alone. A special attention is devoted to the effect of hydrogen bonds on the glass transition temperature. A comparison of the calculated and experimental characteristics showed that the real network of a cured PFR comprises a set of structures. The hydrogen bonding occurs predominantly within the same repeated unit. The method of designed experiment was used to establish a set of structures entering into the network, which corresponds to the intervals of physical characteristics really observed in cured PFRs.