

УДК 541(64+127):536.7

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ФАЗАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИСЯ В ХОДЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© 1997 г. Б. А. Комаров, Э. А. Джавадян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 27.12.95 г.  
Принята в печать 19.03.96 г.

Сформулированы принципы регулирования межфазного взаимодействия в гетерофазных полимерах, получаемых при фазовом разделении многокомпонентной полимерной смеси, индуцированном реакцией отверждения. Проанализирована применимость этих принципов на двух системах: диэпоксид + диамин + полипропиленгликоль-бис-(толуилендиуретанэтilenакрилат) и диэпоксид + третичный амин + сopolимер бутадиена с акрилонитрилом с концевыми карбоксильными группами. Результаты анализа кинетики и механизма указанных реакций позволяют сделать вывод об условиях, когда межфазное взаимодействие компонентов будет определяться их химической связностью.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что морфологическая структура гетерофазных полимеров является фактором, определяющим их эксплуатационные свойства [1–5]. Одна из важных характеристик морфологической структуры гетерофазного полимера – характер межфазного взаимодействия в нем. Существенную роль межфазное взаимодействие играет при формировании гетерофазных полимеров, где диспергированные в хрупкой полимерной матрице эластомерные включения специально вводятся в качестве модифицирующих добавок для повышения вязкости разрушения матрицы, ее пластичности и стойкости к динамическим нагрузкам. Именно с этой целью добавляют эластомеры или высокотеплостойкие термопласти к реакционноспособным олигомерам.

Чтобы достичь наибольшего модифицирующего эффекта добавки, сильное адгезионное взаимодействие между включением и матрицей часто является необходимым условием. Очевидно, что наиболее прочным межфазное взаимодействие будет при образовании химических связей между фазами, т.е. модифицирующие добавки должны иметь в своем составе функциональные группы, способные реагировать с одним из компонентов отверждающейся олигомерной системы [5].

Модифицирующие добавки обычно хорошо совместимы с исходным олигомером, но подобная однофазная система претерпевает фазовый распад в ходе процесса отверждения с появлением двух фаз: матричной, обогащенной сетчатым полиме-

ром, и дисперсной, обогащенной модифицирующей добавкой.

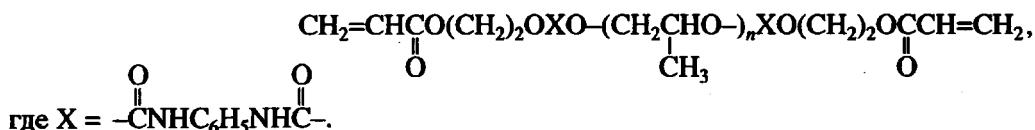
В настоящей работе мы обсудим характер формирования химических связей между матричной и дисперсной фазами в подобных отверждающихся системах.

Совершенно очевидно, что химическая связь между фазами в гетерофазном полимере должна образоваться до момента фазового разделения в ходе отверждения. Скорость реакции функциональных групп на поверхности выпавших из раствора в ходе отверждения частиц резко падает по сравнению с аналогичной реакцией в растворе из-за диффузионного контроля реакции и понижения концентрации реагирующих групп, поскольку большая часть функциональных групп добавки после фазового разделения находится в объеме выпавшей фазы. Кроме того, следует иметь в виду, что концентрация концевых функциональных групп модифицирующей добавки обычно довольно низка и составляет ~2% от концентрации функциональных групп реакционноспособных олигомеров, образующих в процессе отверждения непрерывную матричную фазу. Поэтому в первом приближении можно считать, что скорость подобной реакции после фазового разделения стремится к нулю.

Второе очевидное условие, выполнение которого непременно необходимо для образования химических связей между фазами, состоит в том, что реакционная способность функциональных групп модифицирующей добавки с одним из компонентов олигомерной системы должна существенно

превышать таковую в реакциях, приводящих к образованию сетки.

В настоящей работе мы проанализируем выполнение этих условий на примере двух систем: диэпоксид + диамин + полипропиленгликоль-бис-(толуилен диуретанаэтиленакрилат) (ПБУА) и диэпоксид + третичный амин + сополимер бутадиена с акрилонитрилом с концевыми карбоксильными группами (СБАК).



Для получения кинетической информации об исследуемой системе использовали соответствующие монофункциональные соединения, обладающие одинаковой реакционной способностью с бифункциональными соединениями, в том числе фенилглицидиловый эфир, циклогексиламин, 2-гидроксиэтилакрилат. Все вещества были предоставлены фирмой "Air Products and Chemicals, Inc." и использовались без дополнительной очистки. Для определения кинетических параметров указанной реакции дополнительно синтезировали аминоспирт и вторичный алифатический диамин при реакции фенилглицидилового эфира и ПБУА соответственно с 20-кратным мольным избытком циклогексиламина, который затем удаляли в вакууме.

Молекулярные массы определяли методом ГПХ на приборе "Миллихром-1" с силасорбом SPH-600 в качестве неподвижной фазы. Детектирование осуществляли УФ-детектором на длине

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным веществом для получения полимерной матрицы служил диглицидиловый эфир бисфенола А ( $M_n = 361$ ), который отверждали 4,4'-метилен-бис-циклогексиламином, взятым в эквивалентном соотношении. В качестве добавки брали ПБУА с  $M_n = 1670$

волны 210 нм. Растворителем служил оптически чистый диоксан. Объем пробы составлял 8 мкл и скорость элюирования 200 мкл/мин.

Концентрацию двойных связей определяли методом озонирования на анализаторе двойных связей АДС-4М.

Кинетику реакции изучали с помощью изотермического калориметра ДАК-1-1. Для исследования кинетики быстрой реакции двойных связей ПБУА с амином использовали специальную методику, когда смешение компонентов осуществлялось непосредственно в ячейке калориметра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика отверждения первой из исследуемых систем характеризуется слегка выраженной S-образностью из-за автокатализического характера процесса, связанного с появлением гидроксильных групп в каждом акте присоединения амина к эпоксидной группе (рис. 1, кривая 3). При повышении температуры отверждения S-образный характер кинетических кривых практически вырождается (кривые 1 и 2). Процесс отверждения при достижении определенной конверсии резко тормозится из-за стеклования реакционной системы. В соответствии с ожидаемым конверсия, отвечающая изотермическому застекловыванию отверждающейся системы, возрастает с повышением температуры реакции.

Реакция присоединения амина к ПБУА протекает с максимальной скоростью с самого начала реакции (рис. 2).

Теплота реакции раскрытия эпоксидного кольца под действием амина в рассматриваемой системе составляет 114.7 кДж/моль [6], а теплота присоединения амина к акрилатной группе, определенная в настоящей работе путем сравнения кинетики тепловыделения реакции и кинетики расходования акрилатных групп, составляет 67.0 кДж/моль.

В первой из рассмотренных систем кроме основной реакции отверждения при взаимодействии диэпоксида с диамином протекает взаимодействие

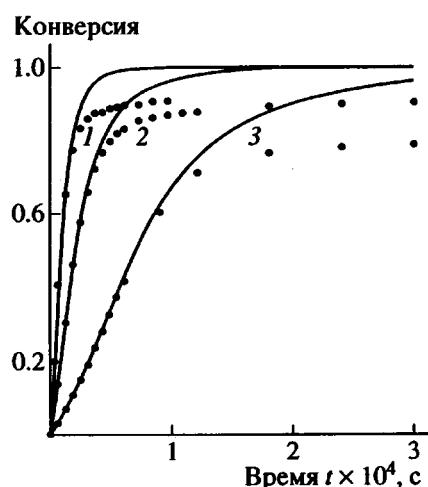


Рис. 1. Кинетические кривые процесса отверждения диглицидилового эфира бисфенола А под действием 4,4'-метилен-бис-циклогексиламина в присутствии 3 мас. % ПБУА при 40 (1), 60 (2) и 80°C (3). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые.

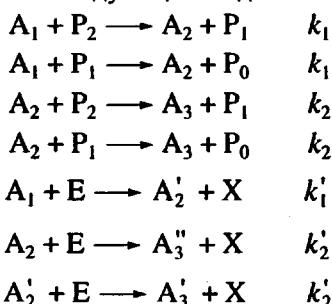
концевых акрилатных групп ПБУА с диамином по схеме



Присоединение амина к двойной связи [7, 8], как и к эпоксидному кольцу [6], катализируется протонодонорными соединениями. В отсутствие специально добавленных протонодоноров некаталитические реакции присоединения амина к эпоксидной и акрилатной группе, как и катализируемые реакции, протекают как тримолекулярные. При этом наблюдается второй порядок скорости реакции по концентрации амина, т.е. одна молекула амина играет роль нуклеофильного агента, а вторая – слабого протонодонора. Однако скорость некаталитической реакции в ~30–50 раз ниже катализируемой. В связи с этим механизм рассматриваемых реакций нуклеофильного присоединения одинаков и разделение на каталитические и некаталитические реакции можно считать условным и связанным лишь с электрофильностью протонодонора.

Рассматриваемая нами система кроме примесей воды содержит изначально в своем составе и другие протонодоноры (уретановые группы в ПБУА и вторичные гидроксильные группы в эпоксидном олигомере). Учитывая наличие в исследуемой системе протонодоноров и принимая во внимание значительно более высокие скорости каталитической реакции присоединения амина к эпоксидной и акрилатной группам, вкладом некаталитических реакций в наблюдаемую скорость превращения эпоксидных и акрилатных групп можно пренебречь. Также можно пренебречь и возможной реакцией анионной полимеризации эпоксидных групп под действием образующихся третичных алифатических аминов.

Таким образом, исследуемый процесс включает в себя ряд последовательных и параллельных реакций, и простейшая кинетическая схема, не учитывающая также влияния эффекта замещения на реакционную способность, может быть представлена в следующем виде:



Здесь  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  обозначают первичные, вторичные и третичные аминогруппы соответственно;  $P_2$ ,  $P_1$  и  $P_0$  – молекулы ПБУА с двумя и одной непрореагировавшими акрилатными группами и

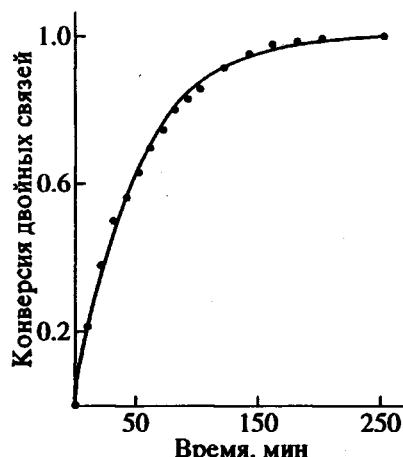


Рис. 2. Типичная кинетическая кривая нуклеофильного присоединения циклогексиламина к двойным связям ПБУА в растворе в диоксане при 35°C.

полностью прореагировавший ПБУА соответственно;  $E$  – эпоксидная группа;  $X$  – гидроксильные группы;  $A'_2$ ,  $A''_3$  и  $A''_3$  обозначают вторичные и третичные аминогруппы, образованные при взаимодействии соответствующих аминов с эпоксидными группами;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k'_1$  и  $k'_2$  – тримолекулярные константы скорости соответствующих реакций, величины которых для исследованных температур приведены в таблице. Здесь же даны значения энергий активации этих реакций.

На рис. 1 сплошными линиями приведены кинетические кривые процесса отверждения, рассчитанные с использованием указанных выше констант скорости. Как видно, до застекловывания системы все кинетические кривые хорошо описываются найденными значениями констант скорости при значении  $[X]_0 = 0.6$  моль/л, которое по существу является подгоночным параметром, поскольку прямое экспериментальное определение этой величины затруднительно. Найденное значение начальной концентрации протонодоноров в реакционной системе является вполне разумной величиной, так как концентрация вторичных спир-

Кинетические параметры реакции диглицидилового эфира бисфенола А с 4,4'-метилен-бис-циклогексиламином в присутствии ПБУА

Константа скорости	Значения констант ( $\text{l}^2/\text{моль}^2 \text{с}$ ) при температуре			$E$ , кДж/моль
	40°C	60°C	80°C	
$k_1 \times 10^4$	4.3	5.7	7.0	10.9
$k_2 \times 10^4$	3.8	8.4	17.4	33.5
$k'_1 \times 10^5$	1.8	5.3	14.0	48.2
$k'_2 \times 10^5$	3.1	8.7	22.0	44.8

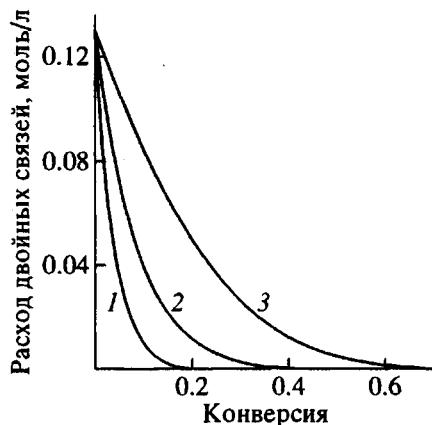


Рис. 3. Расчетные кинетические кривые расходования двойных связей ПБУА в ходе отверждения диглицидилового эфира бисфенола А под действием 4,4'-метилен-бис-циклогексиламина в присутствии 3 мас. % ПБУА при 40 (1), 60 (2) и 80°C (3).

товых групп в исходном эпоксидном олигомере составляет 0.4 моль/л, концентрация уретановых групп в ПБУА равна 0.015 моль/л и ~0.18 моль/л составляет содержание протонодонорных примесей или ~0.2 мас. % в расчете на воду.

На рис. 3 приведены кинетические кривые расходования двойных связей ПБУА в зависимости от глубины превращения эпоксидных групп в ходе отверждения. Как видно, относительная скорость взаимодействия аминогрупп с двойными связями по сравнению с эпоксидными группами падает при повышении температуры реакции. Таким образом, в исследованной системе при температурах ниже 80°C двойные связи модифицирующей добавки успевают прореагировать задолго до полного расходования эпоксидных групп и даже до точки гелеобразования в системе (58%). Протекание реакции ПБУА с диамином сопровождается ростом молекулярной массы модифицирующей добавки и, как следствие, понижением ее растворимости в реакционной системе. Это создает как термодинамические, так и кинетические

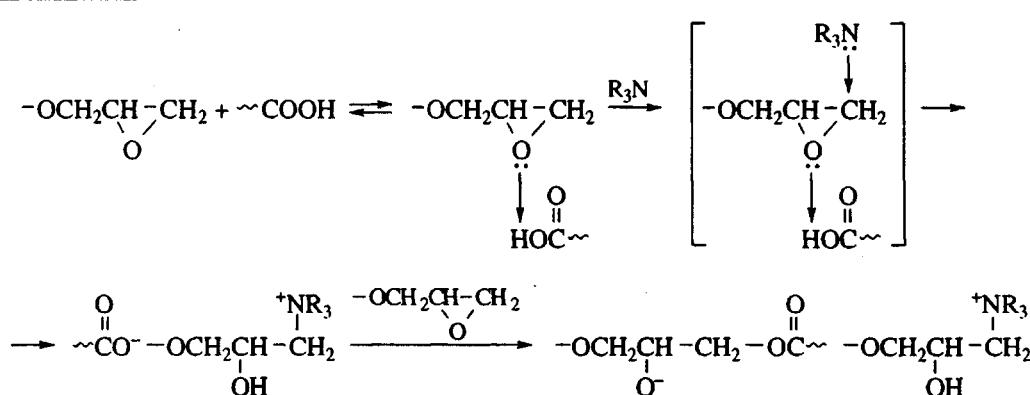
предпосылки для осуществления процесса фазового разделения в реакционной системе. Таким образом, проведенный анализ показывает, что для достижения наибольшей адгезионной прочности между образующимися фазами реакцию в исследованной системе следует проводить при температурах ниже 80°C.

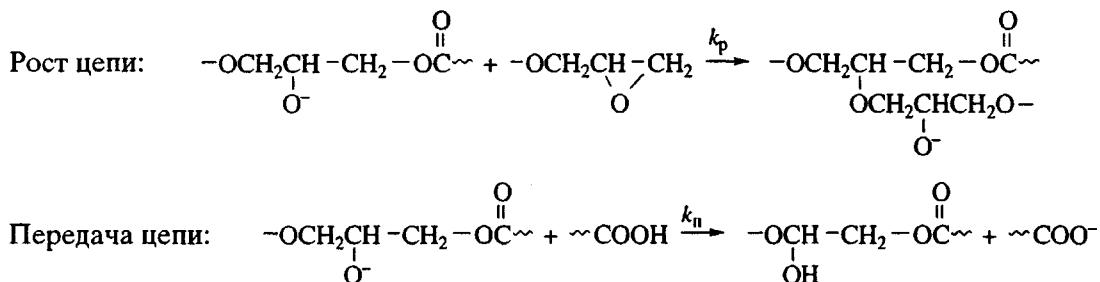
Вторая система была объектом многочисленных исследований. Получаемые с использованием этой системы полимеры отличаются высокой вязкостью разрушения при сохранении высокого модуля упругости и температуры стекловидности, характерных для немодифицированных эпоксидных полимеров. Использование аналогичных каучуков с другими концевыми реакционноспособными группами не дает столь высокого модифицирующего эффекта, как в случае карбоксильных групп [1–3]. Этот факт мог бы быть интерпретирован как следствие существенного влияния концевых групп на термодинамические характеристики каучука, что приводит к различиям в характере фазового разделения отверждающейся системы, ее морфологии и, в конечном счете, механических характеристик образующегося гетерофазного полимера. Однако, поскольку в качестве модифицирующих добавок обычно используют олигомерные каучуки с достаточно высокой молекулярной массой (~3000), вклад концевых групп в изменение термодинамических характеристик системы является сравнительно небольшим, и наблюдаемые различия в модифицирующем эффекте каучуков с различными концевыми реакционноспособными группами в первую очередь следует приписать различиям в характере связности дисперской и матричной фазы.

Рассмотрение кинетики и механизма процесса отверждения эпоксидного олигомера под действием третичного амина в присутствии каучука с карбоксильными концевыми группами показывает, что при этом реализуются условия, необходимые для образования химических связей частиц дисперской фазы и матрицы, сформулированные во введении работы.

Действительно, механизм указанной реакции может быть представлен схемой [6].

Инициирование:





Поскольку  $k_n \gg k_p$  [6], в реакционной системе вначале поддерживается режим предпочтительно го расходования карбоксильных групп СБАК. Реакция отверждения начинается лишь после практически полного расходования карбоксильных групп.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что относительная реакционная способность концевых функциональных групп модифицирующей добавки является решающим фактором, определяющим химическую связность образующихся в ходе отверждения фаз в рассмотренных системах, что в конечном счете будет определять характер межфазного взаимодействия частиц дисперсной и матричной фазы.

Авторы выражают благодарность Российско му фонду фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32037), Международному научно техническому центру (грант 96-358) и фирме "Air

Products and Chemicals, Inc." за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bucknall C.B. Toughened Plastics. London: Applied Sci. Publ., 1977.
2. Paul D.R., Newman S. Polymer Blends. New York: Acad. Press, 1978.
3. Toughened Plastics 1, Science and Engineering / Ed. by Riew C.K., Kinloch A.J. Adv. Chem. Ser. 233. Washington, DC, 1993.
4. Козий В.В., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 3.
5. Rozenberg B.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 41. P. 165.
6. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 75. P. 113.
7. Patai S., Rappoport Z. // The Chemistry of Alkenes // Ed. Patai S. New York: Wiley, 1964. Ch. 8.
8. Shenhav H., Rappoport Z., Patai S. // J. Chem. Soc. 1970. P. 469.

## Kinetics of the Formation of Chemical Bonds between the Phases Formed during the Cure of Reactive Oligomers

B. A. Komarov, E. A. Dzhavadyan, V. I. Irzhak, and B. A. Rozenberg

Institute of Chemical Physics at Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—Principles for controlling the interfacial interaction in heterophase polymers prepared as a result of phase separation in a multicomponent polymer blend caused by curing. The applicability of these principles was verified for two systems: diepoxyde + diamine + poly(propylene glyco)bis(tolylenediurethane ethylene-acrylate) and diepoxyde + tertiary amine + butadiene-acrylonitrile copolymer end-capped with carboxyl groups. Analysis of the kinetics and the mechanism of these reactions allow inferences to be made about the conditions when the interfacial interaction between the phases would be controlled by the chemical bonding between them.