

УДК 541.64.539.2

## О РОЛИ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 1999 г. Э. А. Джавадян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл. п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 25.03.98 г.  
Принята в печать 07.07.98 г.

Изучена реокинетика процесса формирования эпоксиаминной сетки при отверждении диглицидилового эфира бисфенола А смесями первичных ди- иmonoамина в широкой области температур методами вискозиметрии и крутильного маятника. Обнаружено, что критические конверсии зависят от температуры отверждения. При температурах отверждения  $T_{cure} < T_{g, gel}$  величина критической конверсии существенно ниже точки гелеобразования вследствие участия в образовании сетки в этой области температур не только химических, но и физических связей. Образование лабильной физической сетки приводит к необычной диаграмме релаксационных состояний с неизвестной ранее областью квазивысокоэластического состояния. Обсуждены причины и общность обнаруженного явления в процессах формирования полимерных сеток. Получены выражения для точки гелеобразования исследованной системы при формировании полимерной сетки, образованной за счет как химических, так и физических связей, и проведено сопоставление с экспериментом.

### ВВЕДЕНИЕ

Представление об узлах физической сетки, образованных за счет лабильных межмолекулярных связей различной природы, является одним из фундаментальных понятий физики полимеров, которое лежит в основе описания процессов деформирования и стеклования полимеров, образования термообратимых полимерных гелей и т.п. [1].

Все большее распространение и признание приобретает идея о важной, а иногда и определяющей роли межмолекулярных взаимодействий в кинетике и катализе органических реакций [2, 3], в том числе и в процессах образования полимеров [4–7]. Наличие межмолекулярных взаимодействий в реагирующей системе приводит к определенной молекулярной организации этой системы, определяемой ее составом и температурой. Под молекулярной организацией здесь понимаются структуры (гомо- и гетероассоциаты) компонентов системы, включая и продукты реакции, которые существуют в реагирующей системе. Реакционная способность реагирующих компонентов

зависит от характера ассоциата и его размера (степени ассоциации). Концентрации указанных структур при известных константах равновесия соответствующих реакций гомо- и гетероассоциации однозначно определяются составом исходной системы, механизмом реакции и температурой. Такой подход позволяет не только глубже понять механизм протекающих реакций, влияние химической структуры реагентов и природы растворителей на скорость реакции, но и адекватно описать процессы автоускорения и автоингибиции и другие сложные кинетические особенности реакций в широком диапазоне варьирования условий [4–7].

В то же время до сих пор имеются лишь единичные работы [8–10], которые связывают эффекты ассоциации компонентов реагирующей системы с ее реологическим поведением. При этом сам факт изменения вязкости системы в ходе процесса использовали как доказательство проявления межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию лабильной физической сетки. Очевидно, что наличие подобных лабильных физических сеток должно проявляться также в особенностях изменения характера релаксационного поведения полимерной системы в ходе ее формирования. До сих пор этот аспект проявления физических сеток

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32027 и 98-03-33358а) и Международного научно-технического центра (проект 358-96).

в отверждающейся полимерной системе не рассматривали. В настоящей работе представлены результаты подобного исследования на примере процесса отверждения эпоксидно-аминной системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические свойства веществ, использованных в работе, приведены в табл. 1.

Кинетику процесса отверждения системы ДГЭБА + ДА + МА изучали с помощью изотермического калориметра ДАК-1-1 в температурном диапазоне 25–80°C. Для расчета глубины отверждения использовали величину теплового эффекта реакции, равную 104.5 кДж/моль.

Реокинетические исследования проводили на крутильном маятнике конструкции ИХФЧ РАН. Относительную жесткость пропитанного связующим отверждающегося волокна рассчитывали по методике [11]. Время достижения критической конверсии оценивали по отрезку, отсекаемому касательной в точке максимальной скорости на кривой зависимости относительной жесткости от времени реакции. Соответствующую этому времени критическую конверсию определяли по кинетическим кривым при заданной температуре отверждения.

Изменение вязкости в ходе реакции измеряли на ротационном вискозиметре "Реотест-2" с использованием измерительной ячейки конус–плоскость при различных скоростях сдвига, которую варьировали от 1 до 4860 с<sup>-1</sup>. Критическую конверсию, соответствующую резкому росту вязкости в ходе реакции, оценивали аналогичным образом, как и в опытах с измерением реокинетики при помощи крутильного маятника.

Прямое определение точки гелеобразования образцов полимеров проводили методом зольгель-анализа с использованием ТГФ в качестве растворителя.

Температуру стеклования определяли по термо-механическим кривым, записанным на приборе УИП-70М при скорости нагревания 2.5 град/мин и давлении на образец 10 МПа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе формирования сетчатого полимера могут протекать два релаксационных процесса: переход из вязкого в вязкоупругое состояние и из вязкого или вязкоупругого в стеклообразное состояние, которые обычно называют гелеобразованием и стеклованием соответственно. В зависимости от температуры отверждения  $T_{cure}$  в ходе

Таблица 1. Физико-химические характеристики веществ, использованных в работе

Вещество*	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>
ДГЭБА	380	1.16
ДА	210	0.972
МА	99	0.819
ТГФ	72	0.888

\* ДГЭБА – диглицидиловый эфир бисфенола А, ДА – 4,4'-диаминодициклогексилметан (диамин), МА – циклогексиламин (моноамин).

реакции могут быть реализованы либо оба перехода, либо один из них. При  $T_{cure} > T_{g,\infty}$  имеет место только первый из них. При  $T_{g,gel} < T_{cure} < T_{g,\infty}$  реализуются оба перехода, а при  $T_{cure} < T_{g,gel}$  – только второй переход. Здесь  $T_{g,\infty}$  – температура стеклования предельно отверженного полимера,  $T_{g,gel}$  – температура отверждения, при которой достигается конверсия, соответствующая точке гелеобразования; при достижении этой конверсии полимер имеет  $T_g = T_{g,gel}$ . Отметим также, что в последних двух случаях, когда отверждение проводят при умеренных ( $T_{g,gel} < T_{cure} < T_{g,\infty}$ ) или низких ( $T_{cure} < T_{g,gel}$ ) температурах, процесс отверждения не доходит до конца из-за диффузионного торможения реакции и, в конечном счете, практически полной остановки реакции из-за застекловывания отверждающейся системы [4, 12–14].

Целый ряд экспериментальных методов может быть использован для характеристики релаксационного состояния в отверждающихся системах. В настоящей работе мы применили два метода: вискозиметрию и метод крутильного маятника. В качестве объектов исследования (табл. 1) был выбран диэпоксид, отверждаемый смесью диамина (ДА) сmonoамином (МА), изменение соотношения которых при соблюдении стехиометрического соотношения реагирующих групп позволяло в широких пределах варьировать плотность сшивки образующегося полимера, а, следовательно, и релаксационные переходы, через которые проходит полимер в ходе своего формирования.

### Зависимость критической конверсии от температуры отверждения

Реокинетические кривые при различных температурах отверждения, измеренные методами вискозиметрии и крутильного маятника, приведены на рис. 1. Воспользовавшись кинетическими

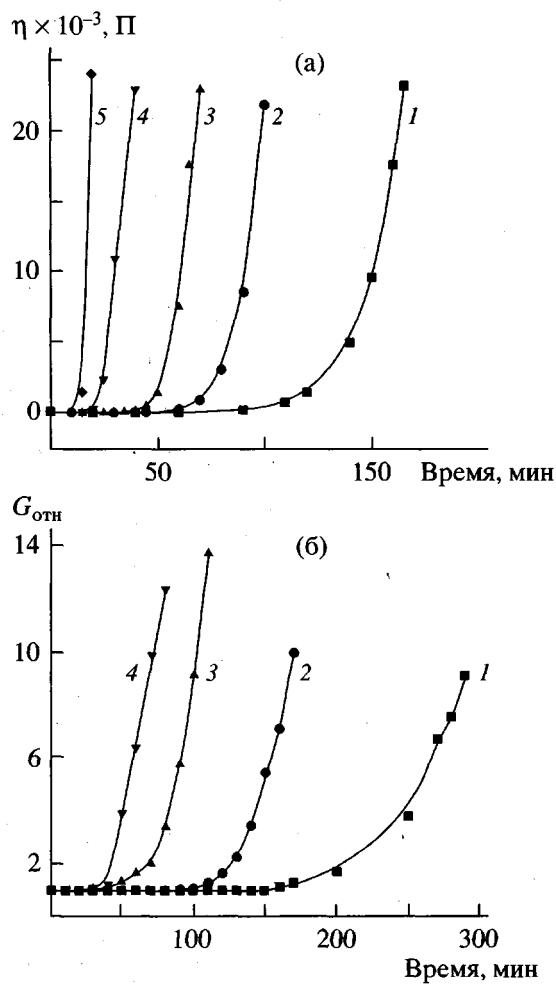


Рис. 1. Реоинетические кривые изменения вязкости  $\eta$  (а) и относительной жесткости  $G_{\text{отн}}$  (б) при отверждении системы ДГЭБА + ДА при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 80°C (5).

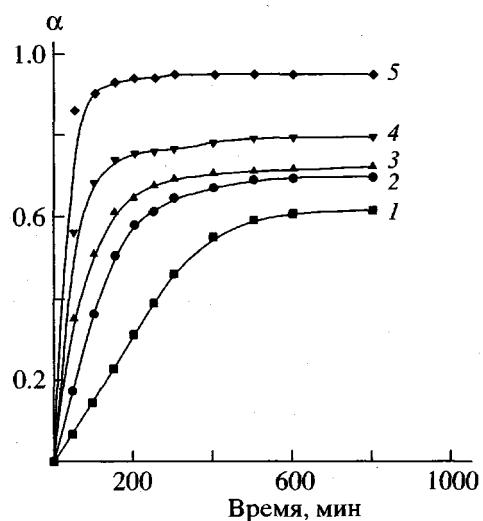


Рис. 2. Изменение глубины превращения в системе ДГЭБА + ДА в процессе ее отверждения при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 80°C (5).

кривыми отверждения (рис. 2), изменения реоинетических параметров на рис. 1 были представлены как функции глубины превращения (рис. 3). Два нетривиальных факта из полученных результатов обращают на себя внимание (рис. 4).

1. Критические конверсии  $\alpha_{cr}$ , измеренные при температурах отверждения в интервале 30–80°C обоими методами (рис. 4, кривая 2:  $T_{cure} - \alpha_{cr}$ ), меньше точки гелеобразования для стехиометрической смеси диэпоксида с диамином ( $\alpha_g = 0.58$ ), определенной методом золь-гель-анализа и полностью согласующейся с теоретически рассчитанной в предположении отсутствия каких-либо осложняющих обстоятельств при формировании полимерной сетки [15] (отсутствие эффекта замещения, т.е. неравной реакционной способности первого и второго присоединения эпоксигруппы к аминогруппе, и отсутствие реакций неэффективной циклизации).

2. Величина критической конверсии зависит от температуры отверждения и возрастает с ее увеличением. Точка гелеобразования для систем, подобных исследуемой, не зависит от температуры отверждения [15]. Более того, даже когда для эпоксидно-аминных систем имеет место эффект замещения (обычно весьма слабый [4, 16]), что несколько сдвигает точку гелеобразования в сторону более высоких конверсий, точка гелеобразования остается независимой от температуры отверждения, поскольку температурная зависимость для относительной константы скорости первого и второго присоединения эпоксигруппы к аминогруппе отсутствует. Отметим также, что полимеры при достижении критических конверсий при всех исследованных температурах полностью сохраняют растворимость в ТГФ.

Таким образом, очевидно, что наблюдаемое в ходе отверждения резкое изменение характера реоинетических кривых не связано с гелеобразованием в отверждающейся системе с сеткой, образованной из ковалентных химических связей.

Проверка альтернативного предположения о застекловывании системы в ходе отверждения, как о причине наблюдаемых реоинетических закономерностей, также не выдерживает критики. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты измерений температуры стеклования отверждающейся системы от глубины превращения, которая, как и следовало ожидать, хорошо описывается уравнением [17]

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (1)$$

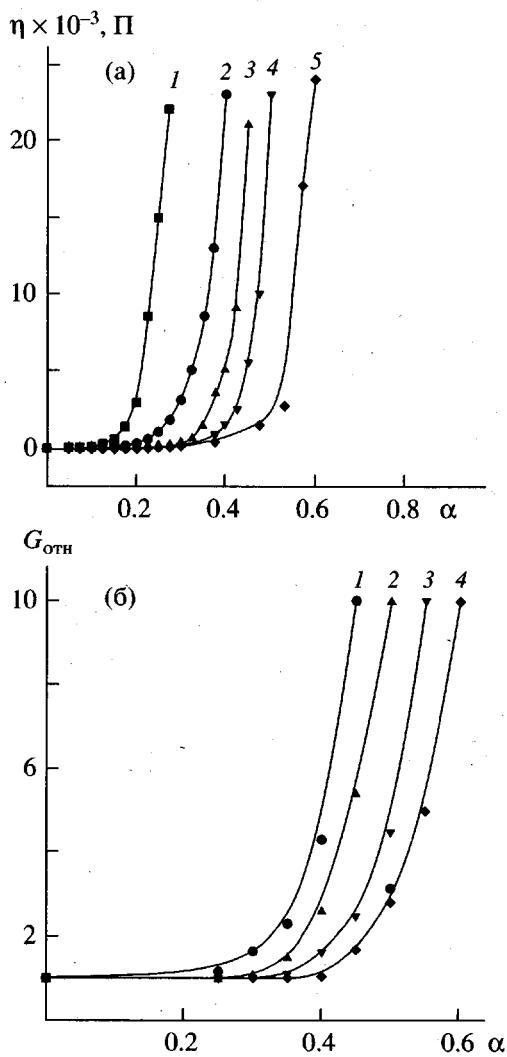


Рис. 3. Изменение вязкости (а) и относительной жесткости (б) с глубиной превращения при отверждении системы ДГЭБА + ДА при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 80°C (5).

при значении параметра  $\alpha = 0.35$ , где  $T_{g0}$  и  $T_{g\infty}$  обозначают температуры стеклования при  $\alpha = 0$  и 1, а  $\lambda = \Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0}$ . Здесь  $\Delta C_{p\infty}$  и  $\Delta C_{p0}$  – изменение теплоемкости при постоянном давлении при стекловании полностью отверженного продукта реакции и исходной смеси мономеров. Как видно из рис. 4, весь интервал исследованных температур отверждения лежит в области  $T_{g0} < T_{\text{cure}} < T_{g\infty}$ . Кривая  $T_{\text{cure}} - \alpha_{cr}$  лежит существенно выше кривой  $T_g - \alpha$ . Кривая  $T_{\text{cure}} (\alpha_{cr})$  охватывает область от  $T_{g0}$  при  $\alpha = 0$  и асимптотически стремится к  $T_{g\infty}$  при  $\alpha \rightarrow \alpha_g$ . При достижении критических конверсий не наблюдается каких-либо особенностей (торможения реакции) в ходе кинетических кривых (рис. 2). Отметим здесь, что изложенные вы-

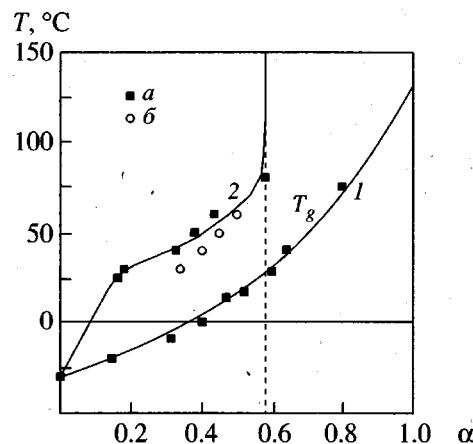


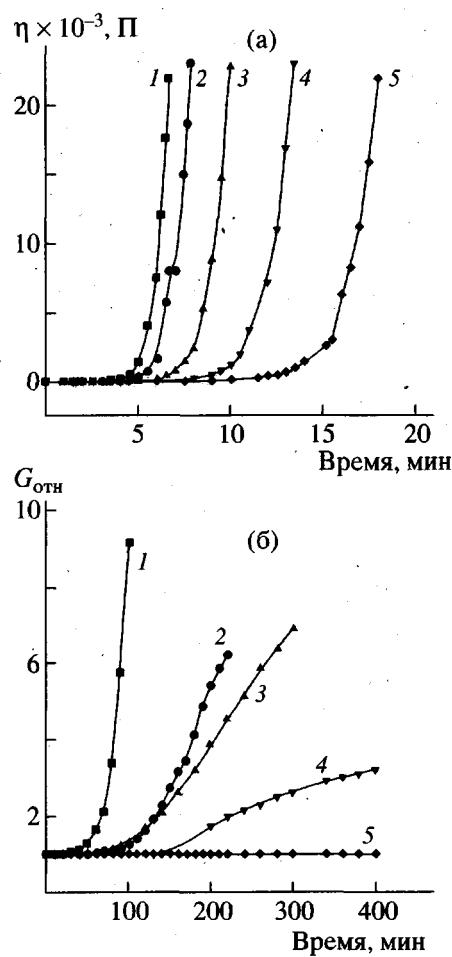
Рис. 4. 1 – зависимость температуры стеклования эпоксиаминного полимера на основе ДГЭБА + + ДА от глубины превращения: точками нанесены экспериментальные результаты, сплошная кривая – расчет по уравнению (1); 2 – зависимость критической конверсии от температуры отверждения для этой же системы (а) и данные, полученные методами вискозиметрии и крутильного маятника (б).

ше факты однозначно свидетельствуют о том, что критические конверсии не связаны с застекловыванием отверждающейся системы. Физический смысл рассмотренных выше закономерностей обсудим позднее.

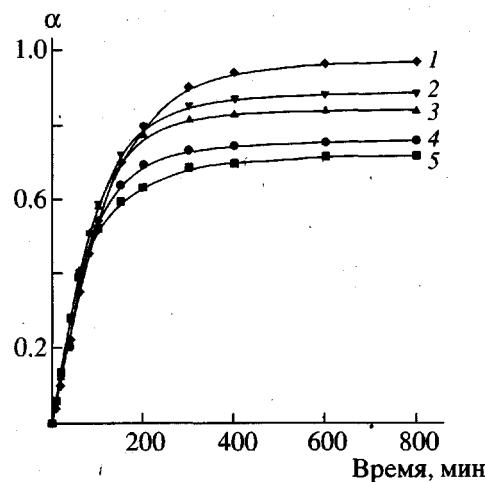
#### Зависимость критической конверсии от состава смеси аминов

На рис. 5–7 приведены кинетические и реокинетические кривые отверждения ДГЭБА смесями МА и ДА, в которых соблюдается стехиометрическое соотношение реагирующих групп, при 50°C.

Скорость реакции во всем исследованном интервале соотношений МА и ДА практически одинакова и начинает различаться лишь при глубинах превращения, близких к предельным, которые в свою очередь, как и следовало ожидать, растут при увеличении доли МА в смеси аминов. Критическая конверсия в соответствии с ожидаемым возрастает с повышением доли МА в смеси аминов (рис. 8). Сравнение расчетной  $\alpha_g$  и экспериментальной  $\alpha_{\eta}$  зависимости критической конверсии от соотношения аминов показывает, что первая лежит ниже второй, тогда как экспериментальные точки критической конверсии, полученные методом золь-гель-анализа, хорошо совпадают с расчетной кривой.



**Рис. 5.** Реокинетические кривые изменения вязкости (а) и относительной жесткости (б) при отверждении системы ДГЭБА + ДА + МА при 50°С. Массовая доля МА в смеси аминов: а – 0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5); б – 0 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5).



**Рис. 6.** Кинетические кривые отверждения системы ДГЭБА + ДА + МА при 50°М. Массовая доля МА в смеси аминов: 1.0 (1), 0.8 (2), 0.5 (3), 0.2 (4) и 0 (5).

Расчет точки гелеобразования производили по формуле

$$\alpha_g = \frac{1}{\sqrt{3 - 2n_2}}, \quad (2)$$

полученной для исследуемой системы с использованием теории ветвящихся процессов. Здесь  $n_2 = \frac{2[\text{МА}]}{2[\text{МА}] + 4[\text{ДА}]} - \text{мольная доля функциональных групп моноамина.}$

Отметим, что значения критической конверсии, измеренные вискозиметрическим методом, как в этой, так и в предыдущей серии опытов, несколько ниже, чем таковые, определенные при помощи метода крутильного маятника.

Все полученные результаты могут быть не противоречиво объяснены на основе концепции межмолекулярных взаимодействий в отверждающейся системе.

#### *О роли межмолекулярных взаимодействий в реологии отверждающейся системы*

Мы уже упоминали о важной, а иногда и определяющей роли межмолекулярных взаимодействий в кинетике реакций органических соединений, в том числе и в процессах формирования сетчатых полимеров. Межмолекулярные взаимодействия отчетливо проявляют себя и в реологии формирующейся полимерной сетки. Их вклад в вязкость исследуемой системы проявляется даже для смеси исходных мономеров (рис. 9). При этом с повышением средней функциональности аминного компонента вязкость эквифункциональной смеси мономеров, как и следовало ожидать, существенно возрастает. Так, вязкость смеси ДГЭБА с диамином в ~3 раза выше, чем вязкость аналогичной смеси сmonoамином. Отметим, что указанная смесь достаточно реакционноспособна при температуре измерения (50°С), однако за время измерения вязкости смеси изменение глубины превращения составляет не более 0.5%. В рассматриваемой системе реализуются слабые водородные связи [4], образуемые главным образом атомом водорода амина (первичные и вторичные амины – слабые протонодоноры) с электронодонорными атомами кислорода глицидной группы. Вязкости ДА и МА близки и существенно ниже, чем в смеси с ДГЭБА, что свидетельствует об определяющем влиянии на вязкость смесей аминов с ДГЭБА гетеро-, а не гомоассоциатов амина. Реакция конденсации глицидиловых эфиров с аминами сопровождается образованием гидроксильных групп.

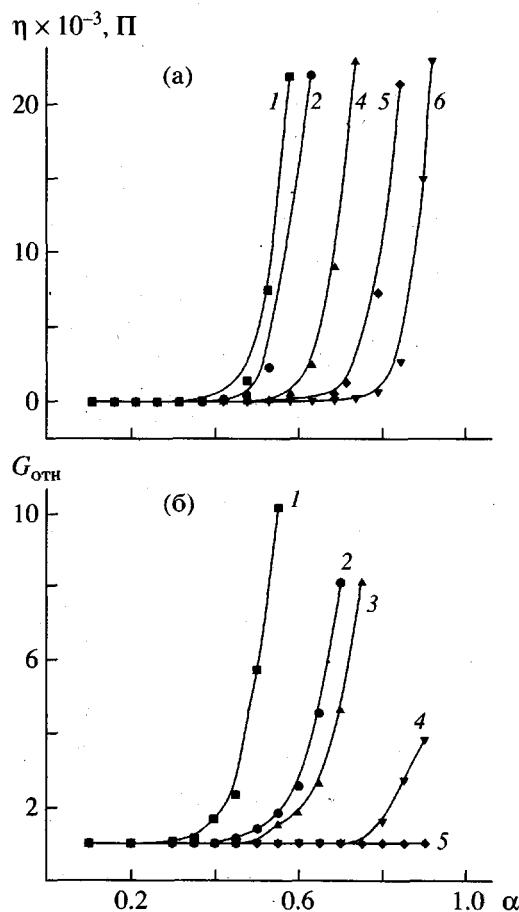


Рис. 7. Изменение вязкости (а) и относительной жесткости (б) с глубиной превращения при отверждении системы ДГЭБА + Да при 50°C. Массовая доля МА в смеси аминов: а – 0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5); б – 0 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5).

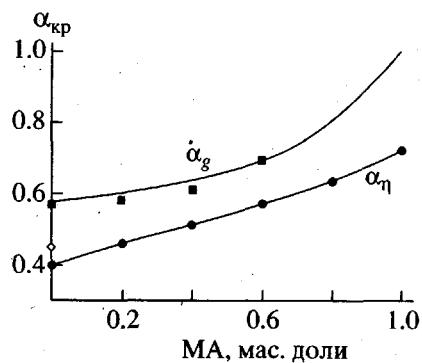


Рис. 8. Зависимость критической конверсии от массовой доли МА в смеси аминов в системе ДГЭБА + Да + МА при 50°C, измеренной методом золь-гель-анализа (кривая  $\alpha_g$ ) и вискозиметрии (кривая  $\alpha_\eta$ ). Сплошная кривая  $\alpha_g$  – расчетная, точками нанесены экспериментальные результаты. Ромбиком на оси ординат нанесена величина критической конверсии, определенная методом крутильного маятника.

Последние являются достаточно сильными протонодонорами и способны образовывать не только прочные гомоассоциаты между собой, но и гетероассоциаты со всеми электронодонорными группами реакционной системы. Появление конечного продукта реакции сопровождается резким ростом вязкости даже в модельной системе с использованием моноамина и моноглицидного эфира из-за того, что продукт реакции содержит в своем составе две протонодонорные гидроксильные группы и пять электронодонорных атомов и способен поэтому образовывать лабильную сетку водородных связей между молекулами [4, 10].

Очевидно, что увеличение средней функциональности реагирующих групп в исходной системе должно приводить к образованию подобной лабильной сетки водородных связей при значительно меньшей конверсии реагирующих групп. Очевидно также, что концентрация водородных связей падает с повышением температуры реакции, что приводит к росту конверсии, при которой может образоваться сетка лабильных физических связей. Эти выводы качественно полностью согласуются с результатами реокинетических экспериментов и показывают, что для систем, в которых концентрация межмолекулярных связей изменяется в ходе реакции отверждения (образование полиэпоксидов, полиуретанов, полиуретанизоциануратов и т.п.), хорошо известная ТГГ-диаграмма релаксационных состояний отверждающейся системы [14] должна быть дополнена температурно-конверсионной областью, в которой система ведет себя как квазивысокоэластическая (рис. 10). Эта область лежит выше кривой  $T_g-\alpha$ . По температуре сверху

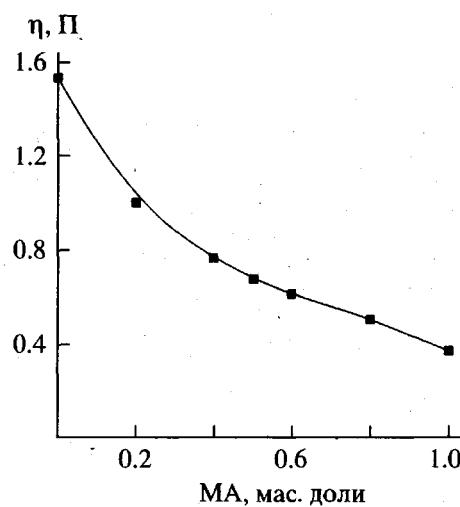


Рис. 9. Зависимость вязкости исходной смеси ДГЭБА + Да + МА при 50°C от массовой доли МА в смеси аминов.

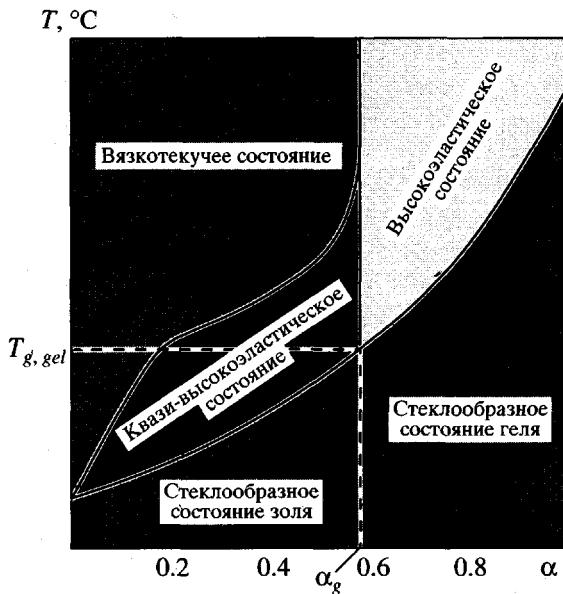


Рис. 10. Диаграмма релаксационных состояний в отверждающейся системе ДГЭБА + ДА.

она ограничена  $T = T_{g,\infty}$ , а по конверсии  $\alpha = \alpha_g$ . Наиболее отчетливо указанная область проявляется при низкотемпературном отверждении ( $T_{g0} < T_{cure} < T_{g,gel}$ ). В случае отверждения при умеренных температурах ( $T_{cure} > T_{g,gel}$ ), что наиболее часто используют на практике, на первой стадии при ступенчатом режиме отверждения эта область асимптотически приближается к  $\alpha = \alpha_g$  и может быть не замечена вовсе при реокинетическом исследовании. Некоторое понижение полученной таким методом величины критической конверсии по сравнению с расчетной может быть приписано каким-либо иным причинам.

Отметим, что чем более устойчивы межмолекулярные связи, образующие физическую сетку в ходе отверждения, тем в более высокотемпературной области они будут проявляться и могут

Таблица 2. Значения термодинамических параметров реакций комплексообразования при взаимодействии фенилглицидилового эфира с анилином

Комплекс	$K_1$ , л/моль	$K_1$ , л/моль	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль град
	22°C	90°C		
OH...O	1.34	0.45	14.2	46.1
OH...A <sub>1</sub>	1.85	0.44	18.8	67.0
OH...A <sub>2</sub>	1.35	0.55	11.7	41.9
OH...A <sub>3</sub>	0.63	0.47	3.8	8.4
OH...OH	0.35	0.04	27.2	98.9

быть детектированы наиболее низкочастотным методом исследования.

В заключение приведем некоторые количественные оценки масштаба влияния лабильной физической сетки на наблюдаемую экспериментально критическую точку.

Построим схему ветвящегося процесса для системы: диамин +monoамин + диэпоксид.

Отсутствие эффекта замещения (равные константы скорости первого и второго присоединения к аминогруппе) позволяет для рассматриваемой в работе реакции использовать статистический подход. Методы теории ветвящихся процессов являются самыми удобными и эффективными из статистических подходов.

Особенностью данного подхода является то, что причиной образования полимерной сетки является как химическая реакция, так и межмолекулярные связи, которые образуются в ходе реакции. При этом разумно предположить, что равновесие при образовании комплексов устанавливается намного быстрее, чем химическая реакция.

Поскольку в задачу исследования входит только нахождение влияния на точку гелеобразования межмолекулярного взаимодействия (образования водородных связей между образующимися при реакции гидроксильными группами и различными электронодонорами в реагирующей системе), ограничимся анализом производящих функций в первом поколении.

Чтобы записать производящие функции вероятностей образования функциональных групп различного типа и возможных ассоциатов из них за счет реакций аминной ( $a$ ) и эпоксидной ( $b$ ) групп, необходимо найти соответствующие концентрации. При этом будем учитывать, что константы равновесия OH + электронодонор различны. Для расчета концентрации различных ассоциатов воспользуемся данными работы [10] (табл. 2).

Концентрации соответствующих функциональных групп определяются соотношениями

$$\begin{aligned}
 A &= [A_1] + [A_2] + [A_3] \\
 [OH]_t &= 2\alpha A = [OH]\{1 + K_0[O] + \\
 &+ K_1[A_1] + K_2[A_2] + K_3[A_3] + K_4[OH]\} \\
 [O]_t &= 2A(2 - \alpha) = [O]\{1 + K_0[OH]\} \\
 [A_1]_t &= (1 - \alpha)^2 A = [A_1]\{1 + K_1[OH]\} \\
 [A_2]_t &= 2\alpha(1 - \alpha)A = [A_2]\{1 + K_2[OH]\} \\
 [A_3]_t &= \alpha^2 A = [A_3]\{1 + K_3[OH]\},
 \end{aligned} \tag{3}$$

где  $A$  – исходная концентрация аминогрупп;  $[A_1]$ ,  $[A_2]$  и  $[A_3]$  – текущие концентрации первичных, вторичных и третичных аминогрупп;  $[O]$  – концентрация простых эфирных связей (при этом предполагается, что основность кольцевого и внекольцевого атомов кислорода одинакова);  $[OH]$  – текущая концентрация гидроксильных групп; индексом “ $t$ ” обозначена общая концентрация (свободных и связанных в комплексы) соответствующих групп, в квадратных скобках – концентрации свободных групп, не связанных в ассоциаты;  $K_i$  ( $i = 0-4$ ) – константы равновесия образования ассоциатов. Расчет вероятностей, т.е. долей связанных в соответствующие комплексы функциональных групп, очевиден. Так, вероятности того, что гидроксильная группа связана в комплекс с кислородным атомом ( $\beta_0$ ) и кислородный атом связан в комплекс с гидроксильной группой ( $\gamma_0$ ) определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \beta_0 &= (K_0[OH][O])/([OH](1 + K_0[O] + \\ &+ K_1[A_1] + K_2[A_2] + K_3[A_3] + K_4[OH])) \quad (4) \\ \gamma_0 &= \frac{K_0[OH][O]}{[O](1 + K_0[OH])} \end{aligned}$$

Аналогичным образом вычисляются вероятности образования комплексов группы OH с первичным ( $\beta_1$ ), вторичным ( $\beta_2$ ), третичным ( $\beta_3$ ) аминами и самоассоциат ( $\beta_4$ ), а также вероятности образования комплексов с гидроксильной группой первичного ( $\gamma_1$ ), вторичного ( $\gamma_2$ ) и третичного ( $\gamma_3$ ) аминов.

Соответствующие производящие функции  $F_{1a}$  и  $F_{1b}$  имеют вид

$$\begin{aligned} F_{1a}(s_a, s_b) &= n_{a2}\{(1 - \alpha)(1 - \gamma_2 + \gamma_2 s_b) + \\ &+ \alpha s_b(1 - \gamma_3 + \gamma_3 s_b)\} + n_{a4} \times \\ &\times \left\{ \begin{aligned} &(1 - \alpha)^3(1 - \gamma_2 + \gamma_2 s_b)(1 - \gamma_1 + \gamma_1 s_b) + \\ &+ s_b \alpha(1 - \alpha)^2(1 - \gamma_3 + \gamma_3 s_b)(1 - \gamma_1 + \gamma_1 s_b) + \\ &+ 2s_b^2 \alpha(1 - \alpha)^2(1 - \gamma_2 + \gamma_2 s_b)^2 + 3s_b^2 \alpha^2(1 - \alpha) \times \\ &\times (1 - \gamma_2 + \gamma_2 s_b)(1 - \gamma_3 + \gamma_3 s_b) + \\ &+ s_b^2 \alpha^3(1 - \gamma_3 + \gamma_3 s_b)^2 \end{aligned} \right\} \quad (5) \\ F_{1b}(s_a, s_b) &= (1 - \alpha)(1 - \gamma_0 + \gamma_0 s_b)^2 + \\ &+ \alpha s_a(1 - \gamma_0 + \gamma_0 s_b) \times \\ &\times (1 - \sum \beta_i + (\beta_0 + \beta_4)s_b + s_a \sum \beta_i) \end{aligned}$$

Здесь  $n$  – концентрация (в мольных долях) функциональных групп соответствующего типа, ин-

дексы  $a2$  и  $a4$  относятся кmono- и диамину,  $b$  – к эпоксидным группам;  $\alpha$  – глубина превращения по эпоксидным группам.

Дальнейшая стандартная процедура приводит к получению критического условия в следующем виде:

$$n_2 = \frac{\frac{1 - \alpha(3 - 2\alpha)\gamma_0 + \beta_0 + \beta_4}{\alpha(1 + \sum \beta_i)} - Z}{(1 - \alpha)\gamma_2 + \alpha(1 - \gamma_3) - Z}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} Z &= (1 - \alpha)^3(\gamma_1 + \gamma_2) + \alpha(1 - \alpha)^2(3 + \gamma_1 + 4\gamma_2 + \\ &+ \gamma_3) + 3\alpha^2(1 - \alpha)(2 - \gamma_2 + \gamma_3) + \alpha^3(3 + 2\gamma_3) \end{aligned}$$

Выражение (6) связывает между собой критические значения  $\alpha$  и исходный состав системы при выбранных значениях констант равновесия  $K_i$  (табл. 2). На рис. 8 показана зависимость критической конверсии от состава аминного компонента при соблюдении стехиометрического соотношения реагирующих групп при двух температурах. Заметим, что этот рисунок носит лишь иллюстративный характер и показывает характер изменения критической точки при ее расчете с учетом вклада межмолекулярных связей. Расчетные данные не могут быть сопоставлены непосредственно с рассмотренными выше экспериментальными результатами, поскольку для расчета использовали данные по константам равновесия для ароматического амина (анилина), тогда как эксперимент в настоящей работе был проведен с использованием алифатических аминов. Тем не менее качественное согласие результатов расчета и эксперимента следует признать вполне удовлетворительным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в поликонденсационных системах, в которых реакция сопровождается образованием функциональных групп, способных к сильному межмолекулярному взаимодействию (полиэпоксиды, полиуретаны, полизиозианурат-уретаны), образование ковалентной сетки сопровождается также образованием сетки с лабильными физическими связями. Это эквивалентно непрерывному росту эффективной функциональности отверждающейся системы с глубиной превращения. Естественно, что в этом случае критическая конверсия, при которой происходит резкий излом в реокинетических кривых, оказывается меньше, чем точка геля, в образовании которого принимают участие только ковалентные химические связи.

Величина критической конверсии зависит от температуры отверждения. Это приводит к модификации всей картины релаксационных состояний, через которые проходит отверждающаяся полимерная система. Диаграмма релаксационных состояний отверждающейся системы  $T - \alpha$  характеризуется наличием особой области, ограниченной кривыми  $T_g - \alpha$ ,  $T_{g0} - T_{g\infty}$  и вертикальной линией, проходящей через гель-точку,  $\alpha_g$ . В данной области отверждающаяся система находится в квазивысокоэластическом состоянии из-за образования полимерной сетки с лабильными физическими связями<sup>2</sup>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
2. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973.
3. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наукова думка, 1990.
4. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
5. Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1473.
6. Тигер Р.П., Тарасов Д.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 11.
7. Стобун Е.В., Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузнецов А.И., Батурин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1286.
8. Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 359.
9. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
10. Арутюнян Х.А., Джавадян Э.А., Тоноян А.О., Дастан С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2016.
11. Hejboer J. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. № 10. P. 664.
12. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
13. Dusek K., Havlicek I. // Crosslinked Epoxies / Ed. by Sedlachek B., Kahovec J. New York: Walter de Gruyter, 1987. P. 417.
14. Gillham J.K., Enns J.B. // Trends in Polym. Sci. 1994. V. 2. № 12. P. 406.
15. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
16. Girard-Reydet E., Riccardi C.C., Sautereau H., Pascual J.P. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7599.
17. Pascual J.P., Williams R.J.J. // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. № 1. P. 85.
18. Alili L., van Tornout J., te Nijenhuis K. // The Wiley Polymer Networks Group Series / Ed. by te Nijenhuis K., Mijs W.J. Chichester: Wiley, 1998. V. 1. P. 255.

### The Role of Physical Network in the Formation of Polymer Network Systems

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

Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The rheokinetics of formation of the epoxy–amine network during the cure of bisphenol A diglycidyl ether with a mixture of primary di- and monoamine in a broad temperature range was studied by the methods of viscometry and torsional pendulum. It was found that the critical conversions depend on the curing temperature ( $T_{cure}$ ). For  $T_{cure} < T_{g, gel}$ , the critical conversion falls markedly below that at the gelation point because the network formation in this temperature region involves both chemical and physical contacts. The formation of a labile physical network leads to an unusual diagram of relaxation states featuring previously unreported region of quasirubberlike state. The reasons and general features of the observed effect in the polymer network formation. Expressions are derived for determining the gelation point of the system studied in the case of a polymer network formation by both chemical and physical contacts; the theory is compared to experiment.