ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 4, с. 591–599



УДК 541(127+64):542.952

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНОГО АМИНА[1]

© 1997 г. Э. А. Джавадян, Л. М. Богданова, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг

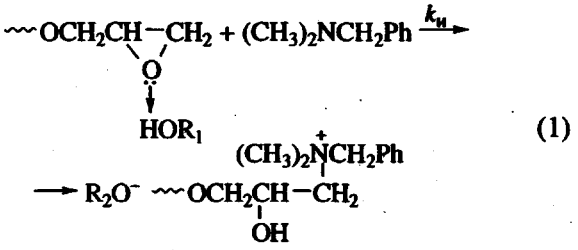
*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук*
*142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 20.06.96 г.
Принята в печать 23.10.96 г.

Исследованы кинетические закономерности полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана под действием диметилбензиламина в широком температурном интервале. Предложена кинетическая схема, включающая стадии инициирования, роста, обрыва цепи и диффузионного торможения реакции из-за стеклования системы. Оценены эффективные значения констант скорости соответствующих реакций и энергии активации. Установлено, что диффузионное торможение реакции не может быть описано в рамках подхода, развитого для поликонденсационных процессов; обсуждены причины различий в протекании поликонденсационных и полимеризационных процессов образования сетчатых полимеров, сопровождающихся стеклованием. Показано, что рост средних молекулярных масс в ходе процесса отстает от расчетных значений, а экспериментально наблюдаемая точка гелеобразования существенно сдвинута в сторону больших глубин превращения по сравнению с предсказанной теоретически, что, вероятно, обусловлено протеканием реакции внутримолекулярной циклизации.

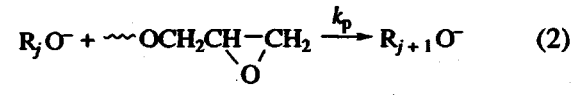
## ВВЕДЕНИЕ

Механизм полимеризации эпоксидных мономеров главным образом на примере фенилглицидилового эфира под действием третичных аминов достаточно хорошо изучен [1–11]. Показано [3, 4], что полимеризация протекает по механизму анионной полимеризации, скорость которой возрастает под действием добавок протонодонорных соединений. Образование активного центра полимеризации – алкоголята тетраалкиламмония наблюдается при взаимодействии третичного амина с активированной протонодонорами эпоксидной группой (стадия инициирования)



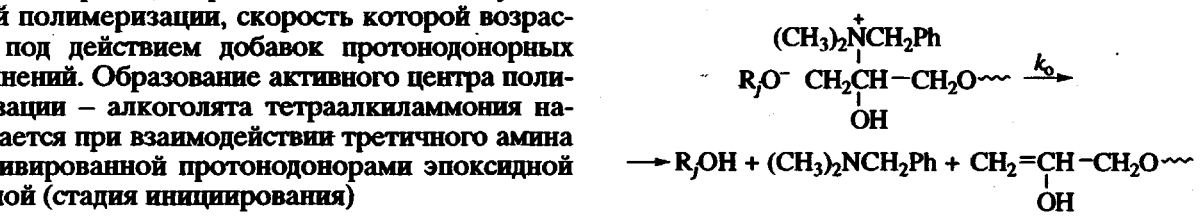
(1)

Рост цепи происходит на свободном алкоксидном анионе и(или) на ионной паре



(2)

При умеренных температурах полимеризация сопровождается реакцией обрыва реакционных цепей по механизму β-элиминирования, приводящей к образованию концевой гидроксильной группы в оборванной молекуле и к регенерации третичного амина



(3)

Механизм реинициирования аналогичен механизму инициирования. Таким образом, одновременное протекание обрыва цепи и реинициирования эквивалентно реакции передачи цепи. Накопление гидроксильных групп, вступающих в донорно-акцепторное взаимодействие с атомом кислорода эпоксидной группы и тем самым активирующих α-углеродный атом эпоксидного кольца к нуклеофильной атаке третичным амином, приводит к автокаталитическому характеру развития реакции.

Хотя кинетика и механизм полимеризации монофункциональных модельных эпоксидов под действием третичных аминов хорошо изучены, до сих пор практически отсутствуют работы, которые бы распространили имеющиеся знания о механизме на описание кинетических закономер-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32037) и Международного научно-технического центра (проект 358).

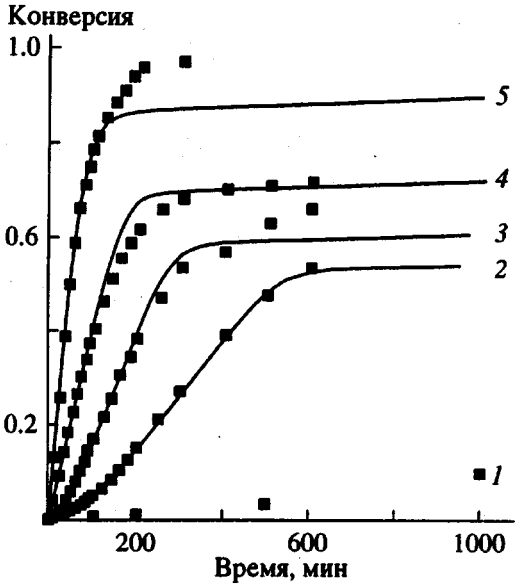



**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации ДГЭД под действием диметилбензиламина (0.25 моль/л) при 20 (*1*), 40 (*2*), 50 (*3*), 70 (*4*) и 100°C (*5*). Кривые – данные расчета.

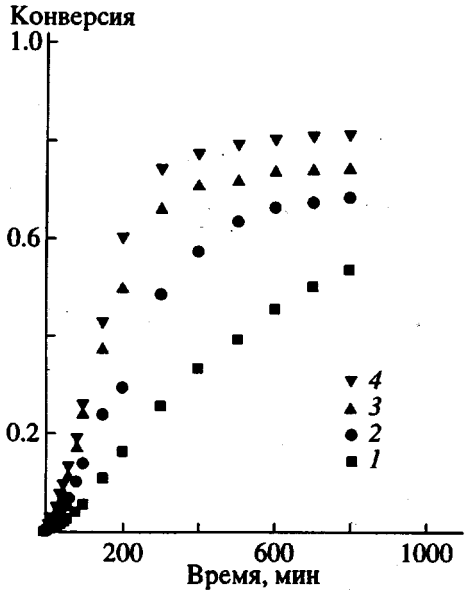



**Рис. 2.** Кинетические кривые полимеризации ДГЭД под действием диметилбензиламина при 50°C и концентрации катализатора 0.12 (*1*), 0.25 (*2*), 0.38 (*3*) и 0.48 моль/л (*4*).

ностей процессов отверждения би- и полифункциональных эпоксидных олигомеров, которые с практической точки зрения представляют наибольший интерес [1, 2]. Имеется лишь одна работа [11], в которой изучался процесс гелеобразования диглицидилового эфира дифенилолпропана при высоких температурах полимеризации (>100°C) и при различных концентрациях третичного амина.

Можно ожидать, что кинетические закономерности полимеризации диэпоксидов при трехмерной полимеризации могут быть осложнены резким ростом вязкости вплоть до стеклования системы, а также протеканием реакции неэффективной циклизации [12].

В отличие от хорошо изученной трехмерной поликонденсации исследования трехмерной полимеризации ограничиваются в основном полимеризацией, протекающей по радикальному механизму, существенной чертой которой является микрогетерогенный характер процесса [13, 14].

Таким образом, в задачу настоящей работы входило изучение кинетических закономерностей полимеризации диэпоксидного олигомера, приводящей к формированию сетчатого полимера, включая изучение собственно кинетики трехмерной полимеризации, кинетики изменения ММ и ММР и образования геля в исследуемой системе при различных температурах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию диглицидилового эфира дифенилолпропана (**ДГЭД**) под действием диметилбензамина проводили в массе при температурах 20–100°C и концентрациях амина 0–6 мас. %. Кинетику процесса регистрировали методом изотермической калориметрии с помощью микрокалориметра ДАК-1. Для расчета глубины отверждения использовали значение теплового эффекта раскрытия эпоксидного кольца, равного 92.4 кДж/моль. Изменение вязкости в ходе процесса измеряли на ротационном вискозиметре "Реотест-2" с измерительной ячейкой конус–плоскость при различных скоростях сдвига. Температуру стеклования определяли на приборе УИП-70М, скорость сканирования по температуре 2.5 град/мин, давление на образец 120 МПа. ММР образцов полимера характеризовали методом ГПХ на жидкостном микроколоночном хроматографе "Миллихром-1" с использованием в качестве растворителя диоксана при 25°C и колонки размером 200 × 4 мм, заполненной Silasorb SPh 600 при скорости элюирования 200 мл/мин. Объем пробы 8 мкл, концентрация исходного раствора 3 мг/мл; детектирование продукта осуществляли на УФ-детекторе при $\lambda = 210$ нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кинетические закономерности процесса*

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые полимеризации диэпоксида при различных температурах и концентрациях третичного амина. Они имеют автокаталитический характер, при больших глубинах превращения наблюдается и запределивание реакции. Эти эффекты проявв-

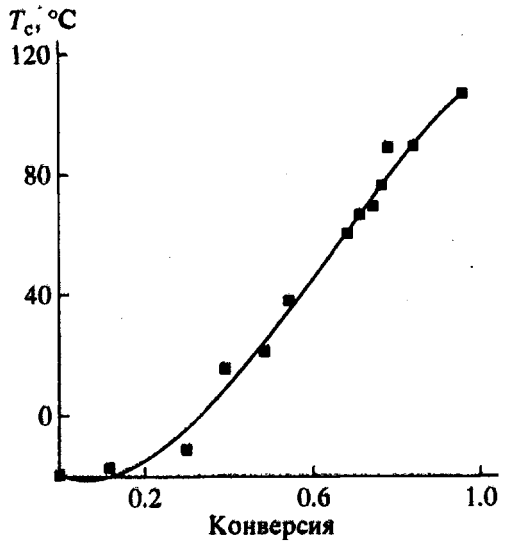



**Рис. 3.** Зависимость температуры стеклования полимера от глубины превращения.

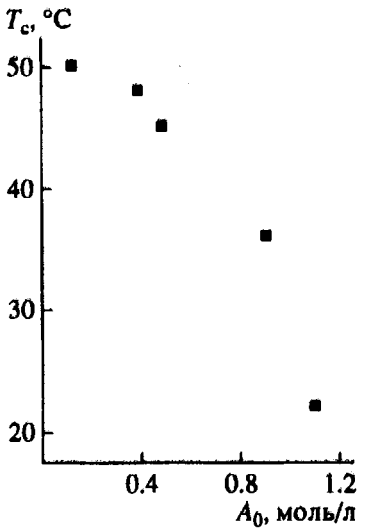



**Рис. 4.** Температура стеклования полимеров, полученных при 50°C и различных концентрациях диметилбензиламина.

ляются тем сильнее, чем ниже температура отверждения. Если реакция протекает при температурах, близких или более высоких, чем температура стеклования предельно отвержденного полимера ($T_{c,\infty}$ = 106°C, рис. 1, кривые *1* и *2*), то имеет место практически полная конверсия функциональных групп. Нагревание реакционной системы с остановленной реакцией выше температуры опыта возобновляет реакцию. Из-за того, что при обрыве растущей цепи регенерируется молекула катализатора, полимеризация эпоксидного олигомера под действием третичного амина носит "живущий" характер. Следовательно, наблюдаемый эффект торможения и запределивания реакции при пониженных температурах имеет физическую природу, т.е. обусловлен ростом вязкости и переходом реакции к диффузионному контролю из-за застекловывания отверждающейся системы при определенной конверсии. Прямые измерения подтверждают этот вывод: температура стеклования образца после остановки реакции близка к температуре, при которой протекает процесс (обычно на 10–15°C выше). Зависимость температуры стеклования от конверсии для исследуемой системы приведена на рис. 3.

Неожиданным оказался тот факт, что глубина превращения, при которой наступает диффузионное торможение реакции, зависит от концентрации третичного амина и увеличивается с ростом его концентрации. Оказалось также, что температура стеклования полимеров после завершения реакции при постоянной температуре (рис. 2) понижается с повышением концентрации третичного амина (рис. 4). Этот факт однозначно указывает на то, что третичный амин выполняет роль пластификатора. С другой стороны, он свидетельствует также о том, что доля активных растущих центров мала по сравнению с концентрацией катализатора и последний присутствует в системе в основном в свободном виде. Это было показано также прямыми кондуктометрическими измерениями концентрации активных центров, выполненными нами ранее при исследовании полимеризации фенилглицидилового эфира под действием диметилбензиламина [4]. Было показано также, что концентрация активных центров (свободные ионы + ионные пары) проходит через максимум. Это означает, что S-образный вид кинетических кривых связан не только с автоускорением реакции из-за накопления гидроксильных групп, но и главным образом с медленным инициированием в исследуемой системе.

Как и следовало ожидать, скорость реакции растет практически линейно с повышением концентрации катализатора. Об этом свидетельствует тот факт, что довольно протяженный участок кинетических кривых, полученных при различных концентрациях катализатора, может быть совмещен, если в качестве абсциссы использовать произведение концентрации катализатора на время (рис. 5).

Ранее при исследовании полимеризации фенилглицидилового эфира под действием диметилбензиламина было показано [4], что в указанной системе велика интенсивность реакции обрыва цепи: среднечисленная степень полимеризации образующегося полимера не превышает нескольких звеньев и слабо зависит от условий реакции.

Качественно аналогичная картина наблюдается и в рассматриваемом нами случае при полимеризации диэпоксидного олигомера (рис. 6). Низ-

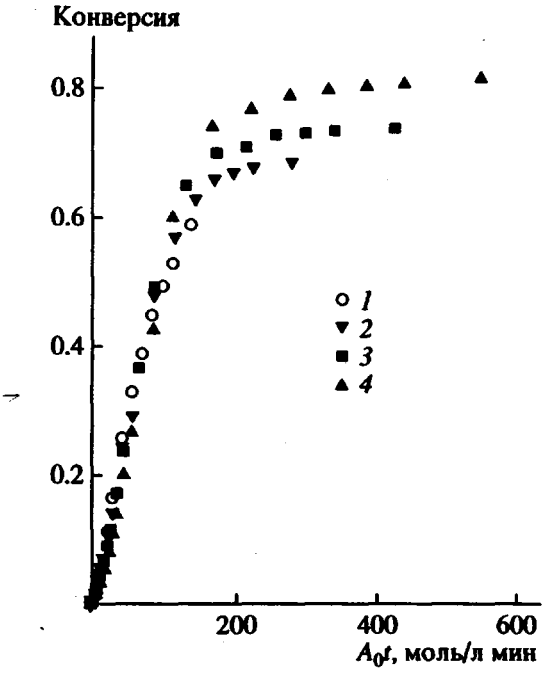



**Рис. 5.** Данные рис. 2, представленные в координатах конверсия – $A_0t$.

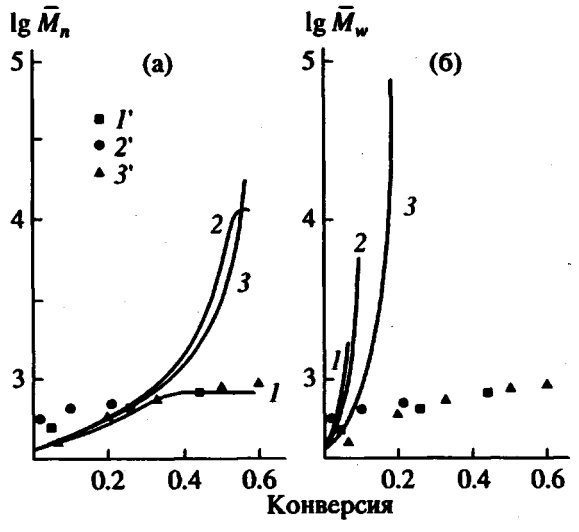



**Рис. 6.** Расчетные (*1*–*3*) и экспериментальные (*1'*–*3'*) зависимости среднечисленной (а) и средневесовой (б) ММ полимера, полученного при полимеризации ДГЭД в присутствии диметилбензиламина (0.25 моль/л) при 20 (*1*, *1'*), 40 (*2*, *2'*) и 70°С (*3*, *3'*) от глубины превращения.

кая ММ и соответственно большое количество образующихся молекул означает, что в реакции реинициирования расходуется значительное количество эпоксидных групп и их доля составляет заметный вклад в общую глубину превращения.

Таким образом, простейшая кинетическая схема для исследуемой реакции полимеризации (кроме стадий инициирования, роста и обрыва цепи) должна быть дополнена процессом, описывающим торможение реакции из-за застекловывания реакционной системы. Эта схема не включает реакцию передачи цепи на гидроксильную группу, так как подобная реакция не влияет на скорость процесса, число цепей в системе и их среднечисленную ММ. Она приводит лишь к перераспределению цепей по длинам, поскольку все гидроксильные группы принадлежат уже сформированным цепям (растущим и "мертвым"). Простейшая кинетическая схема имеет следующий вид.

Инициирование:

$$A + H \longrightarrow (AH)$$

$$(AH) + E \xrightarrow{k_и} R_1 + H$$

Рост цепи:

$$R_i + E \xrightarrow{k_р} R_{i+1} \qquad (4)$$

Обрыв цепи:

$$R_i \xrightarrow{k_о} P_i + A + H$$

Здесь A – молекула третичного амина, H и E – соответственно гидроксильные и эпоксидные группы, R и P – активные и "мертвые" цепи или фрагменты сетки, $k_и$, $k_р$ и $k_о$ – константы скорости соответствующих реакций. При этом предполагается, что константа скорости реакции реинициирования с участием гидроксильных групп, образующихся при обрыве цепи, равна константе скорости инициирования, в которой принимают участие протонодонорные молекулы, содержащиеся в исходной смеси в виде примесей, и концентрация которых равна $H_0$. В рассматриваемой кинетической схеме игнорируется также факт различия реакционной способности свободных ионов и ионных пар. Такое приближение оправдано, с одной стороны, небольшой разницей в реакционной способности этих частиц в подобной реакции [6] и, с другой стороны, низкой концентрацией самих свободных ионов, т.е. преимущественным существованием активных центров в виде ионных пар.

Из кинетической схемы процесса видно, что из кривой зависимости скорости реакции от времени, которая получается непосредственно в калориметрическом эксперименте, при $t \longrightarrow 0$ может быть оценено произведение константы скорости инициирования $k_и$ на начальную концентрацию протонодоноров в системе $H_0$. Величина $H_0$ в данной работе не измерялась и по существу является подгоночным параметром. Численный анализ системы кинетических уравнений, описывающих кинетическую схему (4), показывает, однако, что данная схема весьма чувствительна к выбору параметра $H_0$. Наилучшее описание экспериментальных данных в рамках данной кинетической схемы получено при значении $H_0 = 0.2$ моль/л, что является вполне разумной величиной, если исхо-

дить из соображений количества примесей в расчете на воду в используемой реакционной системе. Тем не менее найденная на этом основании $k_и$, как и все другие константы скорости – эффективная величина, вычисленная с точностью до принятого значения $H_0$. Все другие кинетические параметры также являются эффективными, так как получены в расчете на полную концентрацию катализатора и включают в себя константы равновесия диссоциации ионных пар на свободные ионы.

Данные работы [6] показывают, что истинная концентрация активных центров (свободных ионов + ионных пар) мала по сравнению с концентрацией катализатора; при 70°C она составляет около 0.8% от исходной концентрации диметилбензиламина. Значения определенных кинетических констант и энергий активации приведены в табл. 1. Температурная зависимость этих констант дана на рис. 7. Сравнение эффективной константы скорости роста цепи, приведенной к истинной концентрации активных центров, с аналогичным значением для полимеризации фенилглицидилового эфира в среде изопропилового спирта [6] показывает, что эти константы близки между собой. Некоторое различие связано с теми допущениями, которые были сделаны при расчете, а также с влиянием среды на константу скорости роста; в условиях данной работы среда существенно менее полярна. Разумное согласие наблюдается также и для энергии активации для реакции роста цепи. Это сопоставление дает возможность сделать заключение в правильности количественного описания исследуемой системы на основе упрощенной кинетической схемы (4).

Описание всех экспериментальных кинетических кривых (концентрационная и температурные серии) с использованием найденных значений кинетических констант (рис. 1 и 5) является вполне удовлетворительным за исключением самых поздних стадий процесса. С целью описания торможения реакции на поздних стадиях система кинетических уравнений, вытекающая из схемы (4), была дополнена уравнениями, описывающими процесс застекловывания реакционной системы. Была сделана попытка учесть диффузионно-контролируемую стадию данной реакции полимеризации аналогично подходу, описанному в работах [15, 16] для процесса отверждения эпоксиаминной системы, протекающему по механизму поликонденсации. Согласно работе [15], наблюдаемая константа скорости роста цепи $k_p(\alpha, T)$ описывается как суперпозиция истинной константы скорости роста $k_p(T)$ и константы скорости диффузионно-контролируемого процесса $k_d(\alpha, T)$

$$1/k_p(\alpha, T) = 1/k_p(T) + 1/k_d(\alpha, T) \quad (5)$$

Здесь $\alpha$ – конверсия, $T$ – температура.

Константа скорости диффузионно-контролируемого процесса обратно пропорциональна времени релаксации полимерных сегментов, и ее температурная зависимость может быть описана уравнением типа Вильямса–Ландела–Ферри [17]

$$\ln[k_d(T)] = \ln[k_d(T_c)] + 2.303C_1(T - T_c)/(C_2 + T - T_c), \quad (6)$$

где $C_1$ и $C_2$ – константы уравнения, равные 17.44 и 51.6 K. В соответствии с этим уравнением величина $k_d$ является функцией температуры стеклования отверждающегося полимера, следовательно, и глубины превращения. Обработка экспериментальной зависимости $T_c(\alpha)$ хорошо описывается регрессионным уравнением

$$T_c(\alpha) = -19.15 - 48.6\alpha + 388.4\alpha^2 - 208.7\alpha^3 \quad (7)$$

Выражения (5)–(7) были применены для обработки зависимости наблюдаемой константы скорости от глубины превращения.

Использование модели торможения за счет стеклования, подробно рассмотренное ранее в работах [15, 16] по трехмерной поликонденсации, не приводит к удовлетворительному описанию полимеризационного процесса, сопровождающегося стеклованием. Теоретическое описание процесса в

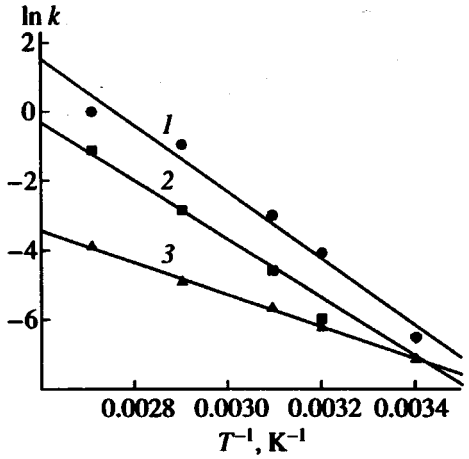



**Рис. 7.** Зависимость кинетических параметров $k_p$ (*1*), $k_o$ (*2*) и $k_и$ (*3*) процесса от обратной температуры.

**Таблица 1.** Кинетические параметры полимеризации ДГЭД под действием диметилбензиламина

| $T$, °C | $k_и \times 10^5$, л$^2$/моль$^2$ с | $k_p \times 10^3$, л/моль с | $k_o \times 10^4$, с$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 1.33 | 0.025 | 0.25 |
| 40 | 3.33 | 0.283 | 0.42 |
| 50 | 5.83 | 0.833 | 1.67 |
| 70 | 13.33 | 6.670 | 3.33 |
| 100 | 33.30 | 16.670 | 5.75 |
| $E_a$, кДж/моль | 38.0 ± 1.4 | 79.3 ± 7.5 | 69.1 ± 7.7 |

рамках использованной модели приводит к выражению, указывающему на резкое торможение процесса полимеризации, тогда как в действительности этот процесс является значительно более плавным (рис. 1). Это может быть связано, с одной стороны, с наличием ярко выраженного "живущего" характера системы из-за реакций обрыва цепи, сопровождающихся регенерацией катализатора. Это приводит к возможности реинициирования из-за достаточно высокой подвижности низкомолекулярной молекулы даже при стекловании системы. С другой стороны, вплоть до точки гелеобразования идет накопление низкомолекулярных олигомеров (рис. 6) из-за наличия реакции обрыва цепи, что также способствует процессам роста цепи даже в условиях диффузионного контроля. После точки гелеобразования характер химических реакций при трехмерной полимеризации резко меняется: реакции геля становятся диффузионно-контролируемыми, тогда как реакции компонентов золя зависят лишь от их реакционной способности.

Другой характерной чертой рассматриваемого процесса полимеризации является интенсивное протекание реакций неэффективной циклизации, что также приводит к относительному росту содержания в системе молекул низкой ММ по сравнению с высокомолекулярными. При сравнении поликонденсационного и полимеризационного путей формирования сетчатого полимера можно прийти к выводу, что сам характер роста цепи на завершающих стадиях процесса таков, что в случае поликонденсации вероятность образования уединенных непрореагировавших функциональных групп выше. Возможность реагирования подобных групп обусловлена крупномасштабной подвижностью фрагментов сетки, т.е. в случае поликонденсации при стекловании дальнейшая реакция должна тормозиться интенсивней, чем при полимеризации.

### *Кинетика изменения ММР*

Для анализа кинетики изменения ММР в ходе исследуемого процесса кинетическая схема (4) была переписана в следующем виде:

$$\begin{gathered} R_{i,j,k} + A + H \xrightarrow{k_и} R_{i,j+1,k-1} + H \\ R_{i,j,k} + R_{n,m,l} \xrightarrow{k_р} R_{i+m,j+n,k+l-1} \\ R_{i,j,k} \xrightarrow{k_о} R_{i,j-1,k} + A + H \end{gathered} \quad (8)$$

Первый индекс означает число олигомерных звеньев в цепи, второй – число активных центров, третий – функциональных групп. В этих обозначениях исходный олигомер – это $R_{102}$; общее количество молекул $N = \sum R_{i,j,k}$; общее количество заполимеризованного олигомера $\sum iR_{i,j,k}$; общая концентрация функциональных групп $E = \sum kR_{i,j,k}$; концентрация активных центров $R = \sum jR_{i,j,k}$. Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{gathered} dA/dt = -k_и AEH + k_о R \\ dE/dt = -E\{k_и AH + k_р R\} \\ dR_{111}/dt = k_и AEH - R_{111}\{k_и H + k_р E\} + k_о R_{121} \\ dR_{i,j,k}/dt = -k_и AH\{kR_{i,j,k} - (k+1)R_{i,j-1,k+1}\} - \\ - k_р(jE + kR)R_{i,j,k} - k_о jR_{i,j,k} + k_о(j+1)R_{i,j+1,k} + \\ + k_р \sum lR_{m,n,l}(j-n)R_{i-m,j-n,k-l+1} \end{gathered} \quad (9)$$

При $t = 0$ $E = E_0$, $A = A_0$, $R_{102} = E_0/2 = N_0$, $R_{i,j,k} = 0$.

Решение данной системы удобно проводить в терминах моментов распределения, тем более, что экспериментальные данные приведены не в виде ММР, а в виде величин $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_w$. С этой целью вводим производящую функцию $F_{(s,p,q)} = \sum s^i p^j q^k R_{ijk}$, для которой из системы (9) получаем

$$\partial F/dt = k_и AHq\partial F/\partial q + k_и AHp\partial F/\partial q - k_р EpdF/\partial p - $$
$$- k_р Rq\partial F/\partial q - k_о p\partial F/\partial p + k_о \partial F/\partial p + k_р p\partial F/\partial p\partial F/\partial q$$

Дифференцирование последнего уравнения по переменным $s$, $p$, $q$ и приравнивание их к единице приводит к системе из 10 уравнений для следующих величин:

$F(111) = N$ – число цепей,

$F_1 = \partial F(111)/\partial s$ – масса полимера (число заполимеризованных олигомерных звеньев),

$$F_2 = \partial F(111)/\partial p = R, \quad F_3 = \partial F(111)/\partial q = E,$$
$$F_{11} = \partial^2 F(111)/\partial s^2, \quad F_{12} = \partial^2 F(111)/\partial s\partial p,$$
$$F_{13} = \partial^2 F(111)/\partial s\partial q, \quad F_{22} = \partial^2 F(111)/\partial p^2,$$
$$F_{23} = d^2 F(111)/dpdq, \quad F_{33} = d^2 F(111)/\partial q^2.$$

Средние ММ будут выражаться

$$\bar{M}_n = F_1/N, \quad \bar{M}_w = 1 + F_{22}/F_1$$

Система уравнений для приведенных выше величин имеет следующий вид:

$$\begin{gathered} dN/dt = -k_р ER \\ dF_1/dt = 0 \\ dF_2/dt = dR/dt = k_и AHE - k_о R \\ dF_3/dt = dE/dt = -k_и AHE - k_р RE \\ dF_{11}/dt = 2k_р F_{12}F_{13} \\ dF_{12}/dt = k_и AHF_{13} - k_о F_{12} + k_р F_{12}F_{23} + \\ + k_р F_{13}R + k_р F_{22}F_{13} \\ dF_{13}/dt = -k_и AHF_{13} - k_р RF_{13} + k_р F_{12}F_{33} + k_р F_{13}F_{23} \\ dF_{22}/dt = 2k_и AHF_{23} - 2k_о F_{22} + 2k_р RF_{23} + 2k_р F_{22}F_{23} \end{gathered}$$

$$dF_{23}/dt = -k_и AH F_{23} + k_и AH F_{33} - k_р R F_{23} - k_о F_{23} + k_р R F_{33} + k_р F_{22} F_{33} + k_р F_{23}^2$$

$$dF_{33}/dt = -2k_и AH F_{33} - 2k_р R F_{33} + 2k_р F_{23} F_{33}$$

при начальных условиях

$$N = N_0, \quad F_1 = N_0, \quad F_2 = 0, \quad F_3 = 2N_0,$$
$$F_{11} = 0, \quad F_{12} = 2N_0, \quad F_{13} = 0$$
$$F_{22} = F_{23} = 0, \quad F_{33} = 2N_0$$

При написании системы уравнений мы исходили из довольно естественного предположения, что константа скорости реакции между активным центром и эпоксидной группой не зависит от их местоположения.

Используя найденные значения кинетических констант (табл. 1), определили изменение ММ в исследуемом процессе. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по изменению ММ полимера (рис. 6) показало, что если со среднечисленной ММ наблюдается некоторое согласие расчета и эксперимента, то для $\overline{M}_w$ согласовать расчетные и экспериментальные данные не удается. Система уравнений дает расходящиеся решения (вторые моменты распределения устремляются к бесконечности) уже при достаточно малых временах и соответственно глубинах превращения (табл. 2), тогда как, согласно экспериментальным результатам, точка гелеобразования соответствует значительно большим значениям конверсии (рис. 8 и табл. 2). Очевидно, что этот результат может быть истолкован только как следствие протекания не учитываемой кинетической схемой реакции внутримолекулярной циклизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механизм анионной полимеризации диэпоксидных соединений под действием третичных аминов, как и ожидалось, по химизму не отличается от механизма процесса, установленного ранее для моноэпоксидов, однако процесс осложняется такими макромолекулярными эффектами как стеклование и неэффективная циклизация. Кроме того, малая величина стационарной концентрации активных центров по сравнению с концентрацией катализатора приводит к тому, что большая часть последнего находится в свободном состоянии и действует на образующийся полимер как пластификатор.

Процесс торможения при полимеризации из-за стеклования системы не может быть описан в рамках механизма, предложенного для поликонденсации. Обнаруженный факт является одним из проявлений фундаментальных различий этих путей формирования сетчатого полимера, которые рассматривались двумя из авторов работы

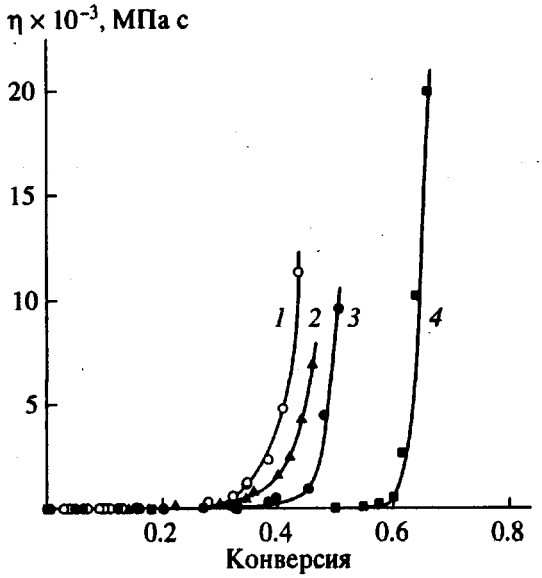



**Рис. 8.** Зависимость вязкости η системы при полимеризации ДГЭД под действием диметилбензиламина (0.25 моль/л) при 40 (*1*), 50 (*2*), 60 (*3*) и 70°C (*4*).

ранее [18, 19], и заслуживает более подробного обсуждения.

Первое отличие связано с тем, что при *f*-функциональной поликонденсации (или сополиконденсации при эквифункциональном соотношении реагирующих групп) в принципе все функциональные группы могут прореагировать и поэтому нет причин появления хвостов в сетке; *f* – функциональная полимеризация же обязательно приводит к появлению хвостов.

Таким образом, образующаяся при идеальной (в отсутствие каких-либо побочных реакций) полимеризации сетка всегда более дефектна, чем при идеальной поликонденсации. Очевидно, что это обстоятельство должно проявляться в характере релаксационного поведения соответствующих полимеров.

**Таблица 2.** Сравнение экспериментальной и расчетной точек гелеобразования при полимеризации ДГЭД под действием диметилдибензиламина (0.25 моль/л) при различных температурах

| *T*, °C | Конверсия при гелеобразовании | |
|---|---|---|
| | эксперимент | расчет |
| 40 | 0.38 | 0.10 |
| 50 | 0.43 | 0.09 |
| 60 | 0.47 | 0.09 |
| 70 | 0.61 | 0.07 |

К топологическим дефектам сетки приводит также неполное реагирование типа образования уединенных групп по Флори [20] или наличия топологического предела реакции при эквифункциональной поликонденсации $f$-функциональных мономеров с различными функциональными группами [21, 22]. Наличие подобных топологически уединенных и поэтому недоступных для реакции групп способствует прекращению процесса даже в условиях наличия в системе крупномасштабной подвижности. При полимеризации образование подобных уединенных групп значительно менее вероятно.

Еще одной причиной различного кинетического поведения отверждающихся систем по поликонденсационному и полимеризационному механизмам, сопровождающегося стеклованием, является различное протекание процессов неэффективной циклизации. В случае полимеризации формирование длинных цепей и даже микрогеля происходит уже на ранних стадиях, т.е. в разбавленном растворе собственного мономера, поэтому внутримолекулярная циклизация протекает гораздо более интенсивно, чем при поликонденсации. В последнем случае длинные цепи возникают лишь вблизи точки гелеобразования. Таким образом, и по этой причине полимеризационная сетка оказывается более дефектной.

Наконец, реакции ограничения роста цепи (передача и обрыв) в отверждающейся системе приводят к появлению в обоих случаях низкомолекулярных цепей и сдвигу к более высоким конверсиям, при которой реакционная система застекловывается. К аналогичному эффекту может приводить катализатор, играющий роль пластификатора, когда его стационарная концентрация высока, как в рассматриваемом случае. Наличие высокой стационарной концентрации низкомолекулярного катализатора обеспечивает еще один специфический эффект – возможность "оживления" реакционной системы за счет реинициирования даже в стеклообразном состоянии, когда отсутствует крупномасштабная подвижность и реакции функциональных групп, принадлежащих длинным цепям, между собой запрещены. Таким образом, может быть "оживлена" любая подвешенная эпоксидная группа. Соседние с активным центром функциональные группы могут также прореагировать, поскольку для такой реакции достаточно мелкомасштабной подвижности. При поликонденсации подобная реакция между соседними группами обязательно приводит к наличию уединенных групп, которые не могут прореагировать в условиях отсутствия крупномасштабной подвижности в системе.

Учитывая тот факт, что процесс стеклования полимерной сетки определяется характером ее топологической сложности [22, 23], не трудно понять, что при поликонденсации при стекловании системы вовлекается значительно большая масса топологически более однородного полимера, чем при полимеризации. Это выражается в более резком характере торможения реакции при поликонденсации, чем при полимеризации.

К сожалению, в настоящее время количественный учет всех указанных выше эффектов невозможен. Поэтому разработка теории, дающей возможность детального описания топологии полимерных сеток и ее связи с кинетикой образования полимера и температурой его стеклования является весьма актуальной задачей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. С. 26.
2. Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by Ellis B. London: Blackie Academic and Professional, 1993.
3. *Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Штейнпресс А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 309.
4. *Кущ П.П., Комаров Б.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 312.
5. *Комаров Б.А., Кущ П.П., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1732.
6. *Комаров Б.А., Кущ П.П., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1747.
7. *Кущ П.П., Кузаев А.И., Комаров Б.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2012.
8. *Кущ П.П., Лагодзинская Г.В., Комаров Б.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 708.
9. *Fedtke M.* Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 7. P. 153.
10. *Matejka L., Podzimek S., Simonsick W.J., Spacek P., Dusek K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. P. 2305.
11. *Varquez A., Matejka L., Spacek P., Dusek K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2109.
12. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
13. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
14. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
15. *Havlicek I., Dusek K.* // Crosslinked Epoxies / Ed. by Sedlacek B., Kahovec J. Walter de Gruyter, 1987. P. 417.
16. *Wissantrakkit G., Gillham J.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. P. 2885.
17. *Gordon M., Simpson W.* // Polymer. 1961. V. 4. P. 383.

18. *Rozenberg B.A., Irzhak V.I.* // Proc. Intern. Conf. Polymer. Networks'91. Utrecht, Netherlands, 1992.
19. *Rozenberg B.A., Irzhak V.I.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. V. 93. P. 227.
20. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press. 1953.
21. *Пахомова Л.К., Саламатина О.Б., Артеменко С.А., Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 7. С. 554.
22. *Oleinik E.F.* // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
23. *Rozenberg B.A., Irzhak V.I.* // Progr. Colloid and Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.

# The Kinetics of Polymerization of the Diglycidyl Ether of Diphenylolpropane Initiated by a Tertiary Amine

**E. A. Dzhavadyan, L. M. Bogdanova, V. I. Irzhak, and B. A. Rozenberg**

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

**Abstract**—The kinetics of polymerization of the diglycidyl ether of diphenylolpropane initiated by dimethylbenzylamine was studied over a wide temperature range. A kinetic scheme is suggested which includes the steps of chain initiation, propagation, termination, and diffusion retardation due to vitrification of the system. The apparent rate constants and activation energies of the corresponding reactions are estimated. It was shown that diffusion retardation cannot be described within the framework of the approach developed for polycondensation. The reasons for a different mechanism of the formation of cross-linked polymers via polycondensation and polymerization processes accompanied by vitrification are discussed. The increase in average molecular mass is shown to proceed during the process more slowly than predicted, and the experimental gel point is shifted markedly to conversions higher than those predicted theoretically. This appears to be caused by intramolecular cyclization.