

УДК 678.55:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ
СМОЛ АНГИДРИДАМИ

Г. Т. Каган, Л. Я. Мошинский, Л. Г. Несоленая,
Д. Н. Марьина, М. К. Романцевич

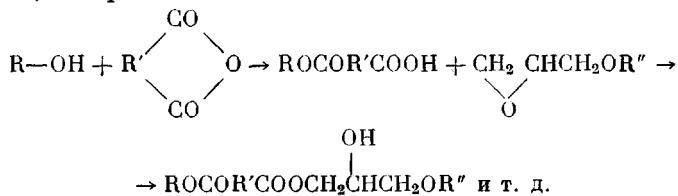
В настоящее время большой практический и теоретический интерес представляют методы исследования процессов отверждения термопротивных полимеров.

Среди них широкое распространение получили методы, основанные на измерении диэлектрических параметров отверждающейся системы [1—5] ρ_V , $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ , которые непрерывно изменяются в процессе отверждения. Метод, основанный на измерении удельного объемного электрического сопротивления ρ_V , дает возможность рассчитывать кинетические параметры реакции отверждения — условную константу скорости и энергию активации. Мы применили этот метод для исследования процессов отверждения эпоксидиановой смолы ЭД-б малеиновым ангидридом (МА) и 4-метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевым ангидридом (МТГФА). В процессе исследования была определена методика эксперимента и графо-аналитического расчета кинетических параметров. Согласно полученным экспериментальным данным скорость реакции отверждения подчиняется кинетическому уравнению реакций первого порядка. В то же время известно, что основные реакции, определяющие процесс отверждения, относятся к реакциям второго порядка. Это показано на примере реакций аналогичных монофункциональных соединений [6, 7]. Поэтому представлялось целесообразным провести более детальное исследование процессов отверждения эпоксидных смол ангидридами, установить порядок реакции и уточнить кинетические параметры этих процессов.

Для этого в настоящей работе была предпринята попытка вывести аналитическую зависимость между изменением концентрации реагирующих групп и изменением диэлектрических параметров в процессе отверждения системы, затем на основе данных об отверждении эпоксидиановых смол с различным содержанием эпоксидных и гидроксильных групп вышеуказанными отвердителями получить аналитическим и графоаналитическим путем константы процессов отверждения этих систем. Сравнение полученных данных, по нашему мнению, позволило бы подтвердить правильность общепринятого графо-аналитического метода расчета или найти область применимости этого метода, а кроме того сделать определенные выводы относительно механизма отверждения эпоксидных смол ангидридами.

При выводе аналитической зависимости диэлектрических показателей от степени превращения реагирующих групп системы мы руководствовались общепринятой схемой реакции [7, 8], которая может быть представ-

лена следующим образом:



где: R и R' — радикалы эпоксидного олигомера, R' — радикал ангидрида дикарбоновой кислоты.

Скорость реакции отверждения должна определяться скоростью наиболее медленной из указанных последовательных реакций.

Известно, что скорость реакции при эквивалентном содержании реагентов может быть выражена уравнением закона действующих масс в виде

$$\frac{dx}{d\tau} = K(c_0 - x)^m, \quad (1)$$

где $\frac{dx}{d\tau}$ — скорость реакции, K — кажущаяся константа скорости реакции, c_0 — начальная концентрация реакционноспособных групп, x — концентрация прореагировавших групп, m — кажущийся порядок реакции.

Представлялось необходимым найти зависимость между удельным объемным сопротивлением ρ_V отверждающейся системы и концентрацией прореагировавших групп x.

Уравнение Мортонса [9] связывает удельное объемное сопротивление ρ_V с микроповязкостью системы η :

$$\rho_V = a\eta, \quad (2)$$

где $a = 6\pi aL / nq^2 = \text{const}$. a — радиус иона, q — заряд иона, L — расстояние между электродами, n — число ионов в единице объема.

Или в дифференциальной форме:

$$d\rho_V = ad\eta. \quad (3)$$

В то же время изменение микроповязкости системы зависит от изменения удельного или мольного объема. Эта зависимость между указанными величинами наиболее точно может быть выражена уравнением Эндреяда [10]:

$$\eta v^{1/3} = \text{const } e^{E/vRT}, \quad (4)$$

где v — мольный объем, E — энергия активации вязкости, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Для изотермических условий уравнение Эндреяда в дифференциальной форме принимает вид:

$$b_1 dv = - \frac{d\eta}{\eta}, \quad (5)$$

где

$$b_1 = \frac{3E + vRT}{3RTv^2} = \text{const.}$$

И, наконец, из общезвестного факта, подтвержденного для эпоксидных смол [11], следует, что изменение объема полимера пропорционально изменению концентрации прореагировавших групп

$$dx = b_2 dv \quad (6)$$

где b_2 — коэффициент пропорциональности.

Если в уравнение (5) подставить вместо dv , $d\eta$ и η их значения из уравнений (6), (2), (3) и проинтегрировать полученное уравнение в интервале $(0, x)$ и (ρ_0, ρ) , получим искомую зависимость между ρ_v и концентрацией x :

$$x = b_3 \lg \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (7)$$

где b_3 — коэффициент пропорциональности, ρ_0 — удельное сопротивление отверждающейся системы при температуре отверждения при условии $x = 0$, ρ — удельное сопротивление отверждающейся системы при температуре отверждения в момент времени, соответствующий концентрации прореагировавших групп x .

Подставив значение x из уравнения (7) в исходное уравнение (1), получим уравнение, непосредственно выраждающее зависимость скорости реакции от удельного сопротивления

$$\frac{dx}{d\tau} = K \left(c_0 - b_3 \lg \frac{\rho_0}{\rho} \right)^m. \quad (8)$$

Значение константы b_3 можно найти из граничных условий $x = c_0$, что соответствует полностью отвержденному полимеру $\frac{dx}{d\tau} = 0$.

$$b_3 = \frac{c_0}{\lg \frac{\rho_0}{\rho_\infty}} = \frac{c_0}{\lg \rho_0 - \lg \rho_\infty}, \quad (9)$$

где ρ_∞ — удельное сопротивление полностью отверженного полимера при температуре отверждения.

Таким образом

$$x = c_0 \frac{\lg \rho - \lg \rho_0}{\lg \rho_\infty - \lg \rho_0}, \quad (10)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = K c_0^m \left(\frac{\lg \rho_\infty - \lg \rho}{\lg \rho_\infty - \lg \rho_0} \right)^m. \quad (11)$$

Константа скорости реакции находится обычным путем. Например, для реакций первого порядка $K = \frac{1}{\tau} 2,3 \lg \frac{c_0 - x}{c_0}$. Подставляя x из уравнения (10), получим:

$$K = \frac{2,3 \lg \frac{\lg \rho_\infty - \lg \rho}{\lg \rho_\infty - \lg \rho_0}}{\tau}. \quad (12)$$

Для реакций второго порядка

$$K = \frac{x}{\tau c_0 (c_0 - x)} = \frac{\lg \rho - \lg \rho_0}{\tau c_0 (\lg \rho_\infty - \lg \rho)}. \quad (13)$$

Аналогично можно получить зависимость скорости реакции отверждения эпоксидной смолы от изменения диэлектрической проницаемости системы, исходя из уравнения Ланжеана — Дебая с дополнением Лоренца [13]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot v = \frac{1}{3} \gamma N' \alpha + \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (14)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость системы, v — удельный или мольный объем, γ — коэффициент пропорциональности, α — поляризуемость, N' — число Авагадро, μ — дипольный момент молекул, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Правая часть уравнения (14) при постоянной частоте и температуре практически постоянна. Путем преобразований, аналогичных для уравнения (10), можно найти:

$$x = c_0 \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon - 1} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_\infty - \epsilon_0};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = K c_0^m \left[\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon - 1} \cdot \frac{\epsilon_\infty - \epsilon}{\epsilon_\infty - \epsilon_0} \right]^m$$

и

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} \cdot \frac{\epsilon_\infty - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_0}, \quad (15)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость системы, измеренная соответственно в начале и в конце процесса отверждения при заданной температуре.

Для определения кинетических параметров отверждающейся системы был выбран метод удельного объемного электрического сопротивления как более простой. С целью получения достаточно полных данных исследованию подвергали эпоксидиановые смолы с различным содержанием эпоксидных и гидроксильных групп.

Таблица 1

Содержание реакционноспособных групп и средний молекулярный вес эпоксидиановых смол

Марка эпоксидной смолы	Эпоксидное число		Гидроксильное число		Мол. вес (криоскопия)	Мольное отношение [OH] / [CH ₂ CH(OH) _n]
	%	моль/100 г	%	моль/100 г		
ЭД-5	21,9	0,509	0,7	0,04	388	0,078
ЭД-6	17,4	0,405	2,6	0,15	620	0,370
ЭД-Л	10,8	0,250	4,7	0,28	942	1,120
ЭДВ-7	6,4	0,150	5,6	0,33	1518	2,200

В табл. 1 приведены характеристики исследованных смол.

Отверждение эпоксидных смол МА и МТГФА проводили при эквивалентных концентрациях ангидрида и эпоксидных групп в системе.

Процесс отверждения осуществляли в изотермических условиях при 80, 100 и 125°, и в этих условиях определяли измерение ρ_U во времени. Результаты измерений приведены на рис. 2, а — в, (начала кривых, соответствующее нагреванию системы, на графиках не приведено).

Исходя из полученных графиков зависимости ρ_U от времени графо-аналитическим методом определяли условные константы скорости (K) и энергии активации (E) реакции отверждения. Полученные таким образом величины кинетических параметров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условные константы скорости ($-K \cdot 10^2$) и энергии активации (E) реакций отверждения эпоксидных смол ангидридами, полученные графо-аналитическим путем

Эпоксидная смола	Для МА				Для МТГФА			
	80°	100°	125°	$E, \text{ ккал/моль}$	80°	100°	125°	$E, \text{ ккал/моль}$
ЭД-5	—	—	—	—	0,63	1,05	1,80	6,6
ЭД-6	1,14	2,5	5,9	10,0	0,75	1,25	2,2	6,7
ЭД-Л	1,25	2,8	6,7	10,8	0,81	1,36	2,5	6,9
ЭДВ-7	2,20	4,3	10,7	10,7	1,60	2,70	4,8	6,8

Чтобы получить значения кинетических параметров расчетным путем необходимо иметь дополнительные значения удельного объемного сопротивления отверждающейся системы в исходном (ρ_0) и конечном состоянии ρ_∞ .

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления смол, не содержащих отвердителей.

Температурная зависимость ρ отверждающейся системы при нагревании аналогична соответствующей зависимости для смол без отвердителя. Поэтому значения ρ_0 получали сравнением и взаимной корректировкой графиков, приведенных на рис. 5 и полученных при нагревании отверждающейся системы.

Удельное объемное сопротивление практически полностью отверженного полимера ρ_∞ определяли после дополнительного отверждения системы при 200° в течение 16–20 час. Как температура, так и время дополнительного отверждения были подобраны экспериментально.

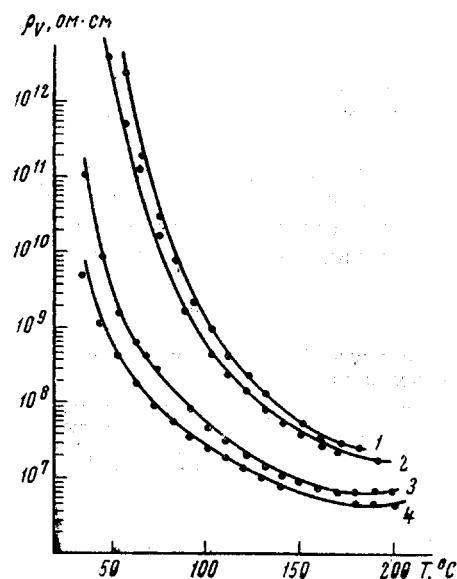


Рис. 1. Температурная зависимость ρ_v для смол ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л и ЭДВ-7 без отвердителей:

1 — ЭДВ-7, 2 — ЭД-Л, 3 — ЭД-6, 4 — ЭД-5

В табл. 3 приведены вычисленные значения констант скорости и энергии активации реакций отверждения для исследованных систем.

Таблица 3

Аналитические константы скорости ($-K \cdot 10^3$) и энергии активации (E) реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами

Эпоксидная смола	Для МА				Для МТГФА			
	80°	100°	125°	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	80°	100°	125°	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
ЭД-5	—	—	—	—	0,45	0,75	1,35	6,9
ЭД-6	0,79	1,75	4,0	10,6	0,53	0,89	1,58	6,8
ЭД-Л	0,82	1,83	4,75	10,8	0,57	0,95	1,68	6,8
ЭДВ-7	4,8	10,6	25,0	10,2	1,20	2,00	3,60	6,8

Из данных табл. 2 и 3 видно, что условные константы скорости, полученные графо-аналитическим методом и вычисленные аналитически, являются величинами пропорциональными, а коэффициент пропорциональности равен примерно 15.

В то же время величины энергии активации, полученные двумя методами для одинаковых систем, имеют близкие значения. Кроме того, энергия активации процессов, как видно из табл. 1, 2 и 3, практически не зависит ни от молекулярного веса эпоксидной смолы, ни от концентрации

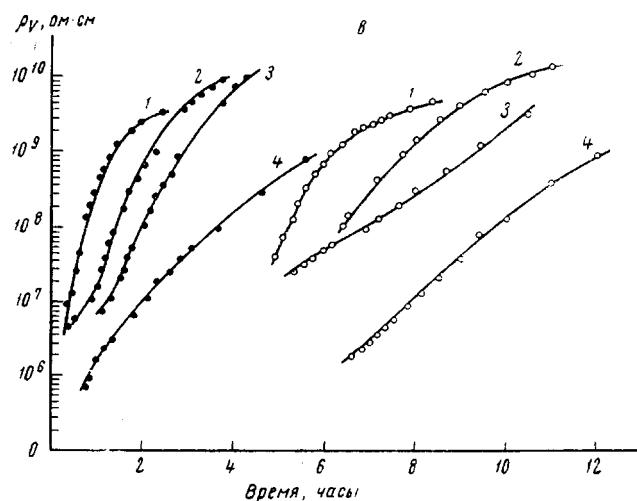
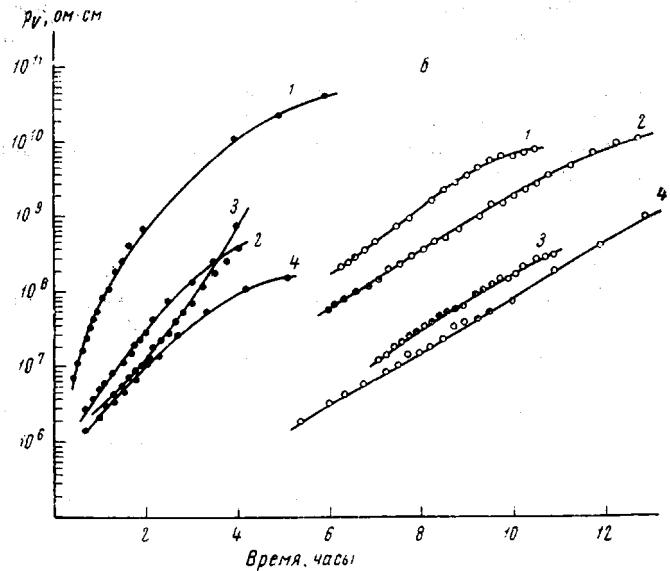
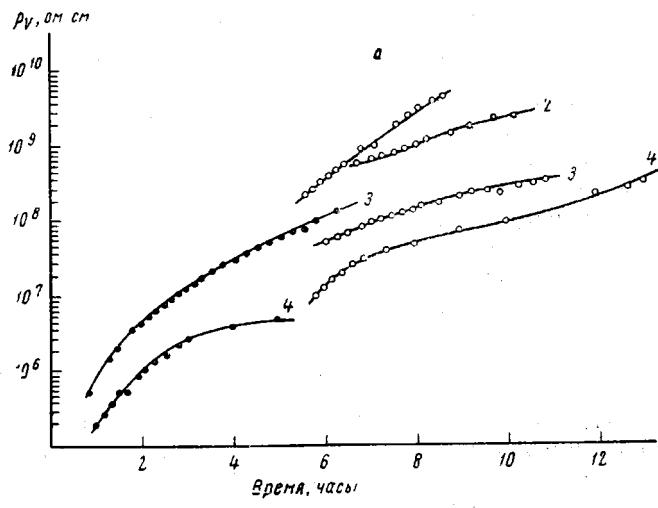


Рис. 2. Зависимость ρ_V от времени отверждения для смол ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л и ЭДВ-7 с МТГФА и МА при температуре отверждения:

а — 80; б — 100; в — 125°; ○ — смолы с МТГФА, ● — смолы с МА, 1 — ЭДВ-7, 2 — ЭД-Л, 3 — ЭД-6, 4 — ЭД-5

реагирующих групп. Этот факт является важным подтверждением правильности найденной аналитической зависимости и графо-аналитического метода в случае отверждения эпоксидных смол ангидридами.

Кроме того, скорость реакции отверждения возрастает при увеличении концентрации гидроксильных и одновременном уменьшении концентрации эпоксидных групп. Хотя однозначной зависимости между константой скорости и концентрацией гидроксильных групп нами не найдено, следует указать, что наименьшей концентрации 0,70% у ЭД-5 соответствуют наименьшие константы скорости, а наибольшей концентрации 5,58% у ЭДВ-7 — наибольшие константы скорости реакции. Поэтому можно предположить, что суммарная скорость процесса отверждения определяется скоростью взаимодействия между гидроксильными и ангидридными группами.

В свою очередь скорость реакции между указанными группами, по-видимому, должна определяться только концентрацией ангидрида, так как гидроксильные группы могут непрерывно регенерироваться в процессе более быстрой вторичной реакции между карбоксильными и эпоксидными группами. Незначительные изменения концентрации гидроксильных групп в процессе отверждения, очевидно, не оказывают существенного влияния на скорость реакции.

Таким образом, из полученных данных следует, что реакция отверждения эпоксидных смол ангидридами является реакцией псевдопервого порядка, т. е. протекает аналогично реакциям, содержащим одно из реагирующих веществ в избытке.

Выводы

1. Для исследования процессов отверждения эпоксидиановых олигомеров ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л, ЭДВ-7 малеиновым и метилтетрагидрофталевым ангидридами применен метод электрического сопротивления. Кинетические параметры процесса отверждения получены с помощью графо-аналитического метода расчета.

2. Для проверки полученных результатов выведена аналитическая зависимость скорости реакции отверждения от изменения удельного объемного сопротивления и диэлектрической проницаемости.

3. Для исследованных отверждающихся систем проведено сравнение кинетических параметров, полученных графо-аналитическим методом и рассчитанных по формулам.

4. Определен порядок реакции и сделаны определенные выводы о механизме реакций отверждения эпоксидиановых смол ангидридами.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Aukward, R. Warfield, J. Polymer Sci., 27, 199, 1958.
2. R. Warfield, M. Petree, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
3. R. Warfield, M. P. Petree, Makromolek. Chem., 58, 139, 1962.
4. R. Warfield, M. Petree, SPE Trans., 1, 3, 1961.
5. N. Judd, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1743, 1965.
6. Э. П. Гершанова (Хинчина), Автореферат диссертации, 1965.
7. W. Fisch, W. Hofman, J. Polymer Sci., 1, 497, 1954.
8. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 601.
9. J. H. Kallweit, J. Polymer Sci., A-1, A4, 337, 1966.
10. Реология, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 650.
11. В. Е. Гуль, И. О. Майзель, Пласт. массы, 1965, № 5, 49.
12. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1956, стр. 632—636.
13. В. Браун, Диэлектрики, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 109.

**STUDY OF KINETICS OF SETTING OF EPOXIDE RESINS
WITH ANHYDRIDES**

*G. T. Kagan, L. Ya. Moshinskii, L. G. Nesolyonaya,
D. I. Mar'ina, M. K. Romantsevich*

S u m m a r y

For study of setting of epoxide oligomers ED-5, ED-6, ED-L and EDV-7 with maleic and methyltetrahydrophthalic anhydrides the method of electrical resistance has been applied. The kinetic parameters of setting have been found by graphoanalytical way. The theoretical dependences of the setting rate on change of specific volume resistance and dielectric permeance are

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot c_0^m \left(\frac{\lg \rho_\infty - \lg \rho}{\lg \rho_\infty - \lg \rho_0} \right)^m \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot c_0^m \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon - 1} \cdot \frac{\epsilon_\infty - \epsilon}{\epsilon_\infty - \epsilon_0} \right)^m \quad (2)$$

The kinetic parameters of the systems obtained by graphoanalytic method and calculated on the formular are compared. The reaction order has been determined and some consideration about the reaction mechanism are done.
