

УДК 541.64:678.55

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ АНГИДРИДАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Б. И. Тараторин, Н. Н. Алексеева

Эпоксидные смолы широко применяются в разнообразных отраслях техники для изготовления различных деталей, приготовления kleев, покрытий, заливочных и пропиточных компаундов в электротехнике, а также для изготовления моделей при поляризационно-оптическом методе исследования напряжений [1]. Между тем, вопросам исследования механизма отверждения и определению скоростей реакций посвящено сравнительно мало работ. Настоящая работа посвящена вопросу определения скоростей реакций отверждения эпоксидной смолы ЭД-5 малеиновым и метилтетрагидрофталевым ангидридом в зависимости от концентрации инициатора (диметиланилин) и температуры. В работе применяется хорошо зарекомендовавший себя термометрический метод [2]. При отверждении эпоксидной смолы элементарный акт образования связи сопровождается разрывом эпоксидной группы и выделением некоторого количества тепла Q_0 (ккал на 1 моль эпоксидных групп). За время t в единице объема реакционного сосуда выделяется $Q = \rho(c_0 - c)Q_0$ тепла ($\text{ккал}/\text{м}^3$), где Q_0 — тепловой эффект реакции ($\text{ккал}/\text{моль}$); ρ — плотность реакционной смеси ($\text{кг}/\text{м}^3$); c — концентрация эпоксидных групп в реакционной смеси. Начальную концентрацию эпоксидных групп c_0 определяют по формуле:

$$c_0 = \frac{2 \cdot 10^3}{M_c + 2nM_0} (\text{моль}/\text{кг}),$$

где M_0 — молекулярный вес отвердителя; n — мольное отношение отвердителя к эпоксидным группам. Молекулярный вес смолы M_c можно определить, зная содержание A эпоксидных групп (вес. %) в ней, $M_c = 2M_e \cdot 100/A$, где $M_e = 43$ — молекулярный вес эпоксидной группы. Введем относительную величину $\eta = \frac{c_0 - c}{c_0}$, которая характеризует количество израсходованных эпоксидных групп и, следовательно, степень отверждения эпоксидной смолы. Тогда тепловыделение $Q = \rho c_0 Q_0 \eta$ и скорость тепловыделения

$$q = \rho c_0 Q_0 \frac{d\eta}{dt}. \quad (1)$$

Если $v = \frac{d\eta}{dt}$ — скорость реакции отверждения.

Согласно теории скоростей химических реакций примем для скорости отверждения следующее выражение, справедливое при мольном отношении

отвердителя к эпоксидным группам n , равном единице

$$v = -\frac{d\eta}{dt} = k_0(1 + aD)e^{-U/RT}(1 - \eta)^m, \quad (2)$$

где k_0 — удельная скорость реакции; m — порядок реакции; U — энергия активации образования связи; $R = 1,987 \cdot 10^3$ ккал/моль·°К — газовая постоянная; T — абсолютная температура; D — концентрация инициатора (% от веса эпоксидной смолы); a — коэффициент пропорциональности. Скорость реакции v определяли по графикам изменения температуры в центре реакционного сосуда цилиндрической формы, помещаемого в жидкостный термостат.

Если диаметр сосуда мал, то температурным перепадом по радиусу сосуда можно пренебречь и уравнение теплового баланса написать в интегральной форме:

$$V\rho C = \frac{dT}{dt} Vq - aS(T - T_c), \quad (3)$$

где V — объем; S — поверхность реакционного сосуда; ρ — плотность; C — теплоемкость реакционной смеси; a — коэффициент теплопередачи; T_c — температура среды, окружающей реакционный сосуд.

Если отношение радиуса сосуда к его высоте мало по сравнению с единицей, то $S/V = 2/r$ (r — радиус сосуда); тогда подставляя (1) в (3) и интегрируя по времени, получим:

$$\eta = \frac{1}{\rho c_0 Q_0} \left[C_0 (T - T_0) + \frac{2a}{r} \delta \right] \quad (4)$$

где T_0 — температура в начальный момент реакции (когда $\eta = 0$),

$$\delta = \int_0^t (T - T_c) dt.$$

Коэффициент теплопередачи a определяется при нагревании реакционного сосуда со смесью без инициатора. Скорость реакции отверждения при этом столь мала, что первым членом в правой части выражения (3) можно пренебречь. Интегрирование оставшегося выражения дает экспоненциальную зависимость температуры от времени, откуда определяется величина коэффициента теплопередачи по формуле:

$$a = \frac{\rho Cr}{2} \cdot \frac{\ln \left(\frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} \right)}{t_2 - t_1}. \quad (5)$$

Величина теплового эффекта Q_0 определяется из выражения (4) при достаточно больших t , когда $T \rightarrow T_c = T_0$ и $\eta \rightarrow 1$. Тогда из (4):

$$Q_0 = \frac{2a\sigma_n}{\rho c_0 r}, \quad (6)$$

где σ_n — полная площадь под кривой $(T - T_c) = t$.

Если в начальный момент $T_0 = T_c$, то согласно (1) и (3) скорость реакции

$$v_0 = \frac{C\dot{T}_0}{c_0 Q_0} \quad (7)$$

где $\dot{T}_0 = \left| \frac{dT}{dt} \right|_{t=0}$ определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой в координатах $(T - T_c) = t$ при $T = T_c$.

Порядок реакции m определяли из графиков $\eta - t$, которые получаются обработкой графиков $(T - T_c) - t$ с помощью формулы (4). Определяя в ряде точек графика производную, которая с другой стороны определяется по формуле (2)

$$v = v_0(1 - \eta)^m, \quad (8)$$

$$v_0 = k_0(1 + aD)e^{-U/RT}, \quad (9)$$

где v_0 — начальная скорость реакции, строят далее зависимость $\ln v - \ln(1 - \eta)$. Если это прямая, то ее угол наклона дает величину порядка реакции

$$m = \ln \frac{v_1}{v_2} / \ln \frac{1 - \eta_1}{1 - \eta_2}. \quad (10)$$

Здесь и далее индексы 1 и 2 относятся к двум произвольным точкам на прямой.

Величины k_0 , a и U определяли по результатам измерений начальной скорости реакции v_0 (см. формулу (9)) при различных температурах T . При постоянной температуре T проводили опыты с различной концентрацией отвердителя. Зависимости $v - D$ аппроксимировали прямой линией; тогда

$$a = \frac{v_{02} - v_{01}}{v_{01}D_2 - v_{02}D_1}. \quad (11)$$

Далее проводили опыты при различных температурах, но при одной и той же концентрации инициатора. По результатам опытов строили зависимости $\ln v_0 - 1/T$; по углу наклона к оси $1/T$ прямолинейной части этой зависимости определяли величину энергии активации

$$U = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{v_{01}}{v_{02}}. \quad (12)$$

Удельную скорость реакции k_0 определяли по формуле

$$k_0 = \frac{v_0 e^{-U/RT}}{1 + aD}. \quad (13)$$

Описание экспериментов и результаты их обработки

Жидкостный термостат ТС-1, наполненный силиконовой жидкостью, нагревали до температуры T_c и помещали в него пробирку со смолой ЭД-5 ($A = 20,8\%$) в количестве g_c ($g_c = 40-50 \text{ г}$), в которую перед этим вводили $g_d = \frac{D}{100} \cdot g_c$ ускорителя — диметилапиллина и пробирку с отвердителем в количестве $g_0 = n \frac{AM_c}{100M_e} \cdot g_c$ при

$n = 1$. После того как смола и отвердитель нагревались до температуры T_c , производили смешивание отвердителя со смолой и смесь заливали в помещенный в термостат реакционный сосуд из латунной фольги (толщина фольги 0,1 мм), диаметром $2r = 18 \text{ мм}$ и высотой $h = 100 \text{ мм}$. Сосуд закрывали текстолитовой пробкой, в которую был вмонтирован стеклянный капилляр, заполненный силиконовой жидкостью, куда помещали один из спаев дифференциальной хромель-копелевой термопары. Другой спай помещали в пробирку с силиконовой жидкостью, установленную в термостате рядом с реакционным сосудом. Таким образом, термо-ЭДС термопары соответствовала разности температур $(T - T_c)$. Запись производили автоматически потенциометром ЭПП-09М1 со шкалой $\pm 1 \text{ мв}$. Масштаб развертки во времени выбирали в зависимости от скорости реакции от 360 до 1440 $\text{мм}/\text{час}$. Количество инициатора для каждого типа отвердителя изменяли через 0,1% от 0,1 до 0,5%, температуру через 10° для малеинового ангидрида от 80 до 120° , для метилтетрагидрофталевого ангидрида — от 100 до 140° . Типичная кривая изменения температуры реакционной смеси в процессе реакции $(T - T_c) - t$ представлена на рис. 1.

Перегиб на кривой, предшествующий максимуму, соответствует переходу реакционной смеси в гелеобразное состояние, после чего скорость реакции начинает убывать. Графики кривых $(T - T_c) - t$ использовали для построения по формуле (4) кривых кинетики отверждения (рис. 2). По формуле (6), определяя полные площади под кривыми типа, представленного на рис. 1, находили тепловой эффект Q_0 , который при $M_c = 414$, $C = 0,35 \text{ ккал/кг}\cdot\text{град}$ и найденном из независимого опыта коэффициенте теплопередачи $a = 33,3 \text{ ккал/м}^2\cdot\text{час}\cdot\text{град}$, оказался во всех опытах примерно одинаковым и равным 22 ккал/моль .

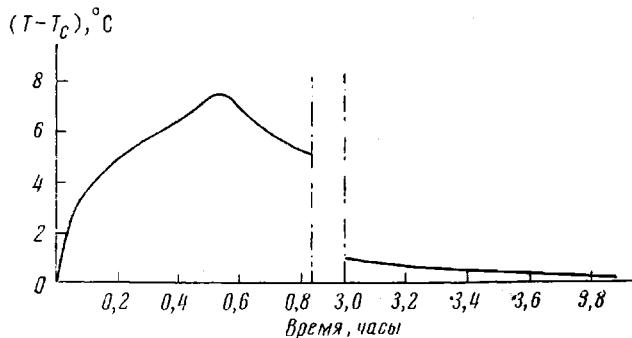


Рис. 1. Типичная кривая $(T - T_c) - t$, записанная на ленте прибора. Отвердитель — малеиновый ангидрид, $D = 0,2\%$, $T_c = 100^{\circ}$

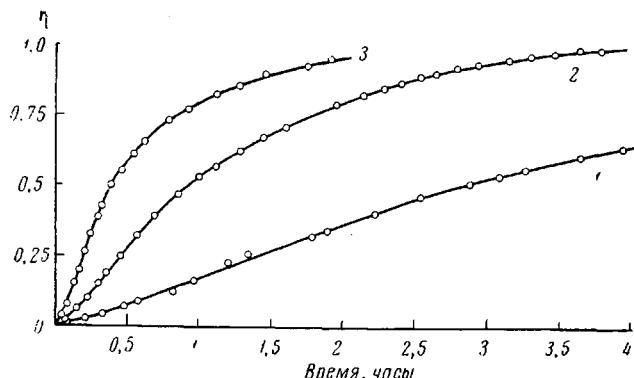


Рис. 2. Кривые кинетики отверждения эпоксидной смолы малеиновым ангидридом при $D = 0,2\%$

Температура: 1 — 80, 2 — 100, 3 — 110°

Величины k_0 , a и U определяли по данным измерения начальной скорости отверждения при $T = T_c$. Зависимость начальной скорости отверждения от концентрации диметиланилина при $T_c = 100^{\circ}$, представленная на рис. 3, близка к линейной с коэффициентом пропорциональности $a = 30$, найденным по формуле (11).

Зависимости начальной скорости отверждения от величины, обратной абсолютной температуре при концентрации инициатора $D = 0,2\%$, представлены на рис. 4. Наклон кривых к оси $1/T$ пропорционален энергии активации, которую рассчитывали по формуле (12) для прямолинейных участков кривых в диапазоне температур $90-110^{\circ}$ для малеинового ангидрида и $110-140^{\circ}$ для метилтетрагидрофталевого ангидрида; она в обоих случаях оказалась почти одинаковой и равной $23,9 \text{ ккал/моль}$. Удельная скорость реакции k_0 для этих же диапазонов, подсчитанная по формуле (13), равна 10^{13} и 10^{12} час^{-1} для малеинового и метилтетрагидрофталевого ангидрида соответственно. Порядок реакции n определяли по формуле (10) с использованием графиков, представленных на рис. 2. Учитывая значительное (до 10°) отклонение температуры реакционной смеси от

заданной, в формулу (10) пришлось вводить поправку. В числитель формулы (10) добавляли слагаемое $\frac{U(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 T_2}$. С учетом этой поправки порядок реакции оказался близким к единице, что согласуется с известными [3, 4] представлениями о ступенчатом механизме реакции отверждения эпоксидной смолы ангидридами дикарбоновых кислот.

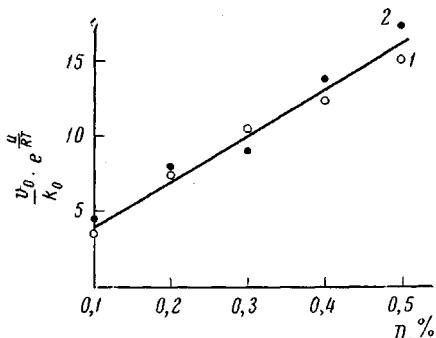


Рис. 3. Зависимость начальной скорости отверждения от содержания ускорителя (диметиланилина):

1 — малеиновый, 2 — метилтетрагидрофталевый ангидриды

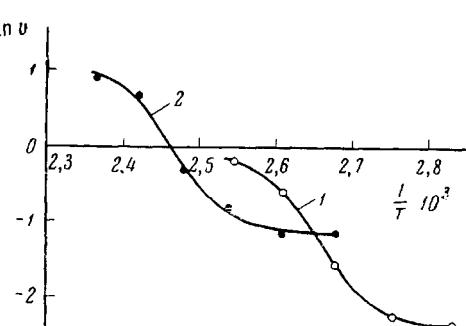


Рис. 4. Зависимость начальной скорости отверждения при $D = 0,2\%$ от величины $1/T$:

1 — для малеинового, 2 — для метилтетрагидрофталевого ангидридов

Преимуществом термометрического метода является то, что он позволяет непосредственно определить величины скоростей реакций и тепловой эффект, необходимые для расчета режима отверждения крупных блоков. Недостатком этого метода является то, что он не позволяет проникнуть в детали механизма отверждения и объяснить, например, нелинейность зависимости $\ln v_0 - 1/T$, которая, возможно, связана со специфическим влиянием ускорителя (диметиланилина).

Выводы

1. Для определения скоростей отверждения эпоксидной смолы ЭД-5 малеиновым и метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии ускорителя диметиланилина, применен термометрический метод. Кинетические параметры процесса отверждения получены с помощью графоаналитического метода расчета.

2. Определен тепловой эффект и кинетические параметры, которые позволяют производить расчет режима отверждения эпоксидной смолы в крупных блоках.

3. Порядок реакции отверждения близок к единице, что согласуется с известными представлениями о ступенчатом механизме реакции отверждения эпоксидной смолы ангидридами дикарбоновых кислот.

Поступила в редакцию
10 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Б. И. Тараторин, Механика полимеров, 1967, 348.
- Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 1, 1396, 1959.
- А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
- А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964.

DETERMINATION OF RATES OF SETTING OF EPOXIDE RESIN WITH ANHYDRIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS

B. I. Taratorin, N. N. Alexeeva

Summary

Using thermometric method rates of setting of epoxide resin with maleic and methyltetrahydrophthalic anhydride in dependence on initiator (dimethylaniline) quantity and temperature have been studied. Reaction order values, specific rates and activation energies have been obtained.