

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 9

УДК 541(64+127):547.553

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ЭД-5 ПОД ДЕЙСТВИЕМ *м*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

*X. A. Арутюнян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг,
Н. С. Ениколопян*

Изучена кинетика отверждения ЭД-5 под действием *м*-фенилендиамина (ФДА) в адиабатическом режиме. Показано, что до высоких глубин превращения отверждение ЭД-5 в присутствии ФДА описывается кинетической схемой, учитывающей реакции первичных и вторичных аминов с эпоксидными группами и с комплексом, образовавшимся при взаимодействии вторичных спиртов с эпоксидными группами. Определены константы скоростей этих реакций и тепловой эффект реакции отверждения.

Несмотря на широкое практическое использование эпоксидных олигомеров, кинетика и механизм их отверждения мало изучены.

В последние годы опубликованы работы [1—5], посвященные изучению кинетики отверждения эпоксидных олигомеров, однако все они лишь качественно описывают процесс отверждения. Между тем, детальное исследование кинетики отверждения может быть полезным не только для полного количественного описания процесса отверждения, но и направленного регулирования этого процесса с целью получения материалов на основе эпоксидных олигомеров с необходимыми физико-механическими свойствами. В данной работе проведен анализ механизма отверждения эпоксидных олигомеров и изложены результаты исследования кинетики отверждения ЭД-5 под действием *м*-фенилендиамина (ФДА) в адиабатическом режиме.

Методика эксперимента

Опыты проводили в стеклянных ампулах со специальным углублением на дне для помещения рабочего спая термопары. Для предотвращения адгезии отверженной смолы к стеклу ампулы предварительно обрабатывали 10%-ной суспензией политетрафторэтилена и в течение 2,5—3 час. выдерживали при 270°. Образовавшаяся пленка фторопласта была инертной по отношению к отверждающейся массе, а полученные образцы легко отлипали от стенок реакционной ампулы. Ампулу с реакционной массой и закрепленным рабочим спаем термопары помещали в термостат калориметра. Начало опыта отсчитывали с момента выравнивания температур реакционной ампулы и термостата. Максимальная скорость нагрева термостата составляла 50 град/мин. Температуру регистрировали самопищущим электронным потенциометром типа ЭПП-09М3. Адиабатический режим поддерживали автоматическим блоком управления калориметра конструкции ИХФ АН СССР, сущность работы которого сводилась к минимизации ($T_1 - T_2 \rightarrow 0$) температуры реакционной системы T_1 и температуры термостата T_2 . Точность поддержания температуры термостата $\pm 0,5^\circ$. Методика эксперимента подробно описана в работе [6]. Изотермические опыты проводили на микрокалориметре МК-2 (тип Кальве) конструкции ИХФ АН СССР. Методика и принцип работы прибора описаны в работе [7]. ЭД-5 сушили под вакуумом при 80—90° до полного удаления растворенных газов. Эпоксидное число и средний молекулярный вес смолы составляли 19,2 и 430 соответственно. ФДА использовали марки ч.д.а. без специальной очистки. *o*-Дихлорбензол (ДХБ) сушили над гидридом

кальция и перегоняли под вакуумом. Циклогексанол (ЦГ) чистили от следов фенола 10%-ным водным раствором KOH, затем отмывали от KOH водой, насыщенной NaCl. Далее очистку проводили по методике [8].

Специальные опыты показали, что кинетика отверждения очищенной и неочищенной ЭД-5 под действием ФДА одинакова. При нагревании в течение 2 час. неочищенной ЭД-5 при 120° в отсутствие ФДА какая-либо реакция отсутствует, а кинетика отверждения этого образца ЭД-5 не отличается от обычной (без выдерживания ЭД-5 при повышенной температуре).

Эти опыты дают основание считать, что низкомолекулярные примеси, содержащиеся в ЭД-5, не влияют на кинетику ее отверждения.

Результаты и их обсуждение

Увеличение начальной концентрации ЭД-5 (рис. 1) приводит к возрастанию как начальной, так и максимальной скорости отверждения; при этом величина периода индукции уменьшается, а предельная температура реакции возрастает. В адиабатическом режиме, при условии, что теплопроводность C и плотность ρ не изменяются с глубиной отверждения, текущая температура реакционной среды T может быть связана с текущей концентрацией прореагировавших эпоксидных групп Y следующим выражением:

$$Y = \frac{C\rho}{Q}(T - T_0), \quad (1)$$

где Q — тепловой эффект реакции, T_0 — начальная температура отверждения.

По окончании процесса отверждения выражение (1) преобразуется в

$$Y_\infty = \frac{C\rho}{Q}(T_\infty - T_0), \quad (2)$$

где T_∞ — конечная температура реакционной системы, а Y_∞ — предельная концентрация прореагировавших эпоксидных групп. Если предположить, что величина Y_∞ близка к начальной концентрации эпоксидных групп \mathcal{E}_0 , выражение (2) может быть переписано следующим образом:

$$T_\infty = \frac{Q}{C\rho} \mathcal{E}_0 + T_0 \quad (3)$$

Прямолинейная зависимость T_∞ от \mathcal{E}_0 (рис. 2) указывает на истинно-адиабатический характер процесса отверждения в проведенных опытах, при этом в полном согласии с выражением (2) на оси ординат отсекается отрезок, равный T_0 . Значение величины $Q/C\rho$, определенное по данным рис. 2, равно 25,7 град·л/моль. В условиях эксперимента усредненные значения параметров $C=0,162$ ккал/моль·град и $\rho=5,81$ моль/л. Используя эти значения, получаем $Q=24,2$ ккал/моль, что хорошо согласуется со значением $Q=24,5$ ккал/моль, полученным в работе [9].

С увеличением начальной температуры возрастает скорость отверждения во всем интервале адиабатического подъема температуры (рис. 3). В этих опытах найдено, что $T_\infty - T_0 \rightarrow \text{const}$; это, с одной стороны, свидетельствует о том, что глубина отверждения в исследованном интервале температур не зависит от начальной температуры, а с другой стороны — об адиабатическом протекании процесса отверждения.

При варьировании соотношения ЭД-5 и ФДА (рис. 4) найдено, что при увеличении начальной концентрации $[\text{ФДА}]$ (A_{10}) возрастает как скорость, так и глубина отверждения ($A_{10} < \mathcal{E}_0$), однако при больших концентрациях ФДА ($A_{10} > \mathcal{E}_0$) глубина отверждения не зависит от начальной концентрации ФДА и уменьшение предельной температуры связано с уменьшением количества эпоксидных групп.

Начальная скорость отверждения линейно зависит от произведения концентраций $A_{10} \times \mathcal{E}_0$ (рис. 5), что свидетельствует о первом порядке скорости процесса отверждения по реагентам.

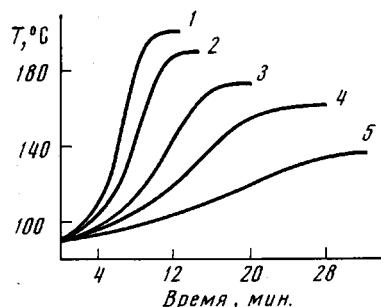


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые зависимости температуры от времени при $A_{10}=5,74$ моль/л, $T_0=90^\circ$ и $\dot{\Theta}_0=4,7$ (1); 3,86 (2); 3,26 (3); 2,77 (4) и 1,91 моль/л (5)

Рис. 2

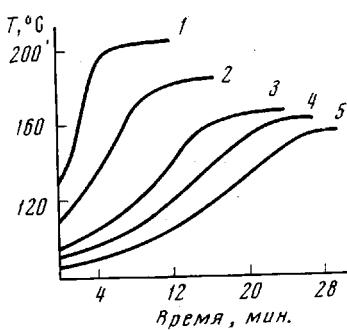
Рис. 2. Зависимость T_∞ от $\dot{\Theta}_0$ 

Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры реакционной массы от времени при 130 (1); 100 (2); 95 (3); 90 (4) и 85° (5); $\dot{\Theta}_0=5,16$ и $A_{10}=2,87$ моль/л

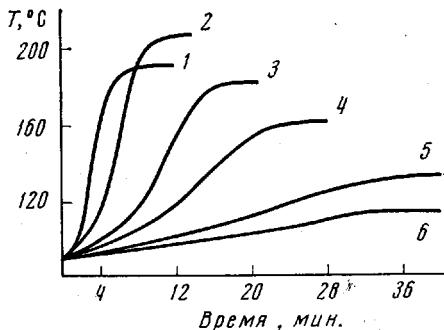


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика отверждения ЭД-5 при 90° и $\dot{\Theta}_0 \cdot A_{10}=4,5 \cdot 7,16$ (1); 4,74 · 5,65 (2); 5,0 · 3,87 (3); 5,16 · 2,87 (4); 5,17 · 2,06 (5) и $5,31 \cdot 1,83$ моль²/л² (6)

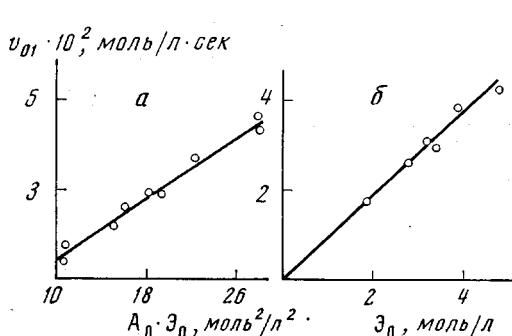


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости отверждения от $A_{10} \cdot \dot{\Theta}_0$ (а) и от $\dot{\Theta}_0$ (б)

Рис. 6. Кинетические кривые тепловыделения при $T_0=90^\circ$, $\dot{\Theta}_0=4,29$; $A_{10}=2,55$ и $C_0=0$ (1) и 0,85 моль/л ЦГ при $T_0=80^\circ$ (2)

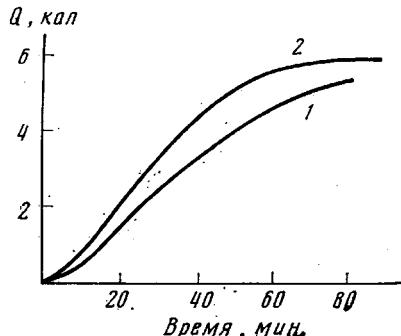


Рис. 6

Известно, что образование при отверждении гидроксильных групп приводит к автоускорению процесса. Однако экспериментально выявить это при адиабатическом режиме отверждения не представляется возможным, так как автоускоренное протекание процесса характерно для самого адиа-

батического режима. Поэтому отверждение ЭД-5 под действием ФДА было исследовано также и в изотермическом режиме.

Кинетические кривые тепловыделения представлены на рис. 6. Как и в предыдущих опытах, отсутствует различие между опытами, проведенными с очищенной и неочищенной смолой. В соответствии с ожидаемым наблюдается автоускоренный характер развития реакции. Добавки ЦГ приводят к повышению начальной и текущей скоростей отверждения как в изотермическом (рис. 6, кривая 2), так и в адиабатическом режимах (рис. 7). Следует отметить, что добавка такого же количества ЦГ, но без ФДА, не вызывает реакцию отверждения в течение 5 час. при 90°.

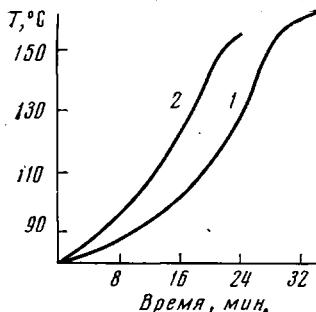
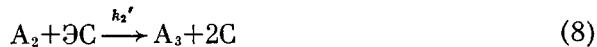
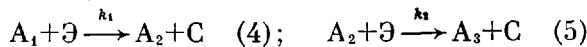


Рис. 7. Влияние добавок ЦГ при $T_0=80^\circ$ на кинетику отверждения в адиабатическом режиме при $\vartheta_0=3,72$; $A_{10}=3,09$ и $C_0=0$ (1) и 1,74 моль/л (2)

Таким образом, в исследуемой системе имеют место некatalитические реакции взаимодействия первичного (A_1) и вторичного (A_2) амина с эпоксидной группой. В ходе реакции накапливаются гидроксильные группы, катализирующие процесс взаимодействия первичных и вторичных аминогрупп с эпоксидными группами. Кроме вышеуказанных реакций, можно было ожидать, что с эпоксидными группами могут реагировать и образующие гидроксильные группы. Как мы уже указывали, прямое взаимодействие этих групп с раскрытием эпоксидного кольца отсутствует. Эта реакция не идет также и в присутствии третичного амина A_3 , образующегося в ходе процесса, что показано специальным опытом на модельной системе: фенилглицидиловый эфир + N,N-диэтиланилин. Исходя из вышесказанного, кинетическую схему отверждения ЭД-5 под действием ФДА можно представить следующим образом:



(C — спиртовые группы).

Из схемы (4) — (8) получаем кинетическое уравнение, описывающее процесс отверждения

$$\frac{dY}{dt} = k_1(A_{10} - Y + A_3) \frac{\vartheta_0 - Y}{1 + k_p(C_0 + Y)} \left[1 + \frac{k_1'}{k_1} k_p(C_0 + Y) \right] + \\ + k_2(Y - 2A_3) \frac{\vartheta_0 - Y}{1 + k_p(C_0 + Y)} \left[1 + \frac{k_2'}{k_2} k_p(C_0 + Y) \right], \quad (9)$$

где $Y = \vartheta_0 - \vartheta - \vartheta C$, C_0 — начальная концентрация спиртовых групп.

Для уравнения (9) справедливы следующие уравнения материальных балансов:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_0 - Y}{1 + k_p(C_0 + Y)} \quad (10);$$

$$\vartheta C = k_p(C_0 + Y) \frac{\vartheta_0 - Y}{1 + k_p(C_0 + Y)} \quad (11)$$

$$A_1 = A_{10} - Y + A_3 \quad (12); \quad A_2 = Y - 2A_3 \quad (13)$$

С учетом выражения (1) уравнение (9) может быть переписано следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \frac{dT}{dt} = & \frac{Q}{C_p} k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \left[A_{10} - \frac{C_p}{Q} (T - T_0) + A_3 \right] \times \\
 & \times \frac{\Theta_0 - \frac{C_p}{Q} (T - T_0)}{1 + k_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[C_0 + \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right]} \times \\
 & \times \left\{ 1 + \frac{k_{10} \exp\left(-\frac{E'_1}{RT}\right)}{k_{10} \exp\left(-\frac{E'_1}{RT}\right)} k_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[C_0 + \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right] \right\} + \\
 & + k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \left[\frac{C_p}{Q} (T - T_0) - 2A_3 \right] \times \\
 & \times \frac{\Theta_0 - \frac{C_p}{Q} (T - T_0)}{1 + k_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[C_0 + \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right]} \times \\
 & \times \left\{ 1 + \frac{k_{20}' \exp\left(-\frac{E'_2}{RT}\right)}{k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} k_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[C_0 + \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right] \right\}, \tag{14}
 \end{aligned}$$

где E_p , E_1 , E_2 , E'_1 , E'_2 и k_{p0} , k_{10} , k_{20} , k_{10}' , k_{20}' — соответствующие энергии активации и предэкспоненты.

Если отверждение проводится без специальных добавок спиртов ($C_0 = 0$), тогда при $t \rightarrow 0$ из соотношения (14) получим выражение для начальной скорости отверждения

$$v_{01} = (dT/dt)_{t=0} = \frac{Q}{C_p} k_{10} A_{10} \Theta_0 \exp(-E_1/RT_0) \tag{15}$$

Выражение (15) хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 5). Порядок реакции отверждения по A_1 и Θ соответствует первому. Выражение (15) можно переписать в виде

$$\lg v_{01} = \lg \frac{Q}{C_p} A_{10} \Theta_0 K_{10} - \frac{E_1}{2,3RT_0}, \tag{15a}$$

откуда можно определить энергию активации E_1 и предэкспонент K_{10} (рис. 8, а):

$$K_{10} = (2 \pm 0,3) \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, \quad E_1 = (12,5 \pm 0,5) \text{ ккал/моль}$$

Те же значения для K_{10} и E_1 получаются из зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ (рис. 8, б), где τ — период индукции, определяемый как отрезок на оси абсцисс, отсекаемый касательной в точке максимальной скорости.

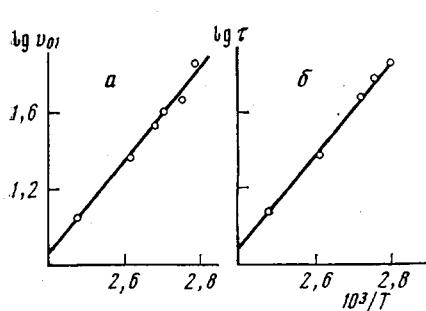


Рис. 8

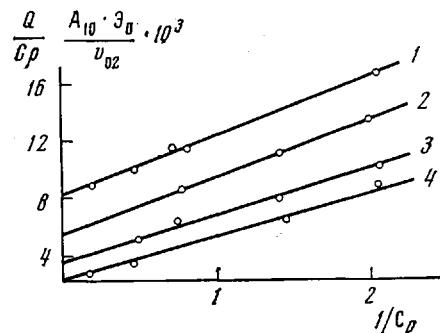


Рис. 9

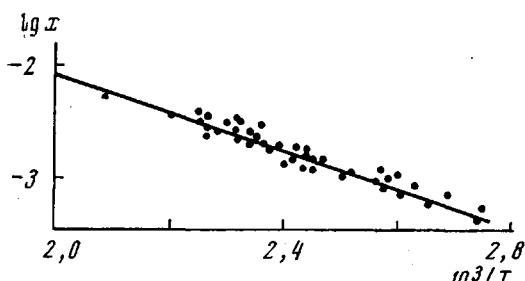


Рис. 10

Рис. 8. Зависимость начальной скорости отверждения (а) и периода индукции (б) от начальной температуры реагирующей среды

Рис. 9. Зависимость величины $\frac{Q}{C_p} \frac{A_{10} \cdot \mathcal{E}_0}{v_{02}}$ от $1/C_0$ при 80 (1); 90 (2);

100 (3) и 120° (4)

Рис. 10. Зависимость, полученная по уравнению (17)

Если реакция отверждения проводится со специальными добавками спирта ($C_0 \neq 0$), то при $t \rightarrow 0$ выражение (14) приводится к следующему виду:

$$v_{02} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} = \frac{Q}{C_p} K_{10} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) A_{10} \mathcal{E}_0 \times \frac{k_{10}' \exp\left(-\frac{E_i'}{RT}\right)}{1 + \frac{K_{10} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{k_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)} C_0} \times \frac{1}{1 + K_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) C_0}, \quad (16)$$

где v_{02} — начальная скорость отверждения при $C_0 \neq 0$.

С учетом того, что $\frac{K_{10}' \exp\left(-\frac{E_i'}{RT}\right)}{K_{10} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} K_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) C_0 \gg 1$, выраже-

ние (16) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{\frac{Q}{C_p} A_{10} \mathcal{E}_0}{v_{02}} = \frac{1}{K_{10}' K_{p0} \exp\left(-\frac{E_i' + E_p}{RT}\right) C_0} + \frac{1}{K_{10}' \exp\left(-\frac{E_i'}{RT}\right)} \quad (16a)$$

Для экспериментальной проверки выражения (16а) было изучено влияние добавок ЦГ на начальную скорость отверждения (таблица). Сопостав-

Влияние концентрации добавок ЦГ на начальную скорость отверждения

T ₀ , °C	C ₀	A ₁₀	Э ₀	v ₀₂ · 10 ² , моль/л. ·сек	T ₀ , °C	C ₀	A ₁₀	Э ₀	v ₀₂ · 10 ² , моль/л. ·сек
	моль/л			моль/л			моль/л		
80	0,488	3,09	3,74	1,81	100	0,49	3,09	3,74	2,8
80	1,27	2,27	2,73	1,45	100	0,72	3,09	3,74	3,6
80	1,36	3,09	3,74	2,75	100	1,36	3,09	3,74	4,55
80	2,23	3,09	3,74	3,2	100	2,38	3,09	3,74	3,6
80	6,05	1,42	1,96	0,88	110	0,49	3,09	3,74	3,56
90	0,5	3,09	3,74	2,2	110	0,72	3,09	3,74	4,9
90	0,73	3,09	3,74	2,7	110	2,38	3,09	3,74	8,5
90	1,36	3,09	3,74	3,5	110	6,05	1,42	1,69	10,5

ление выражения (16а) с данными таблицы дает хорошее соответствие (рис. 9).

Предэкспонент и энергия активации, определенные по зависимости (16а) из рис. 9, для константы скорости k₁' равны: K₁₀'=1,25·10² л/моль·сек; E₁'=9,4 ккал/моль, а величины энтропии и энталпии реакции (6): ΔS=13 кал/моль·град; ΔH=4,6 ккал/моль.

Величина изменения энталпии реакции (6) хорошо совпадает с нормальной теплотой образования водородной связи.

Подставляя значения k₁ и k_p в выражение (14), можно определить кинетические параметры реакции K₂₀' и E₂'.

Поскольку в выражении (14)

$$\frac{K_{10}' \exp\left(-\frac{E_1'}{RT}\right)}{K_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} K_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[C_0 + \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right] \gg 1$$

$$\text{и } \frac{K_{20}' \exp\left(-\frac{E_2'}{RT}\right)}{K_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} K_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[C_0 + \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right] \gg 1,$$

а величиной A₃ можно пренебречь, то для текущей скорости отверждения из уравнения (14) при C₀=0 получим

$$x = \lg \left\{ \frac{\frac{dT}{dt} \left[1 + \frac{1}{K_{p0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \frac{C_p}{Q} (T - T_0)} \right]}{\left[\Theta_0 - \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right] (T - T_0)} - \frac{K_{10}' \exp\left(-\frac{E_1'}{RT}\right) \left[A_{10} - \frac{C_p}{Q} (T - T_0) \right]}{\frac{C_p}{Q} (T - T_0)} \right\} = \lg K_{20}' - \frac{E_2'}{2,3 RT} \quad (17)$$

Как видно из рис. 10, для всех опытов до высоких глубин кинетика отверждения хорошо описывается выражением (17). Значения величин K₂₀' и E₂', определенные по данным рис. 10, равны: K₂₀'=5,5·10² л/моль·сек; E₂'=9,8 ккал/моль. Следует отметить, что в конце отверждения наблюдается

ся отклонение от зависимости (17). Это, по-видимому, связано с тем, что в уравнении (14) мы пренебрегли величиной A_3 , что некорректно при высоких степенях превращения.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Лебедев, Ю. В. Шариков, В. Н. Демин, В. А. Соколов, Э. А. Васильева, В. Д. Валгин, Пласт. массы, 1969, № 4, 62.
2. С. Н. Klutc, W. Vichormann, J. Appl. Polymer. Sci., 5, 86, 1961.
3. Н. Н. Сокольников, И. М. Гурман, Ю. М. Сивергин, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1967, № 9, 32.
4. П. В. Сидякин, Высокомолек. соед., A14, 979, 1972.
5. Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 1, 103, 1959.
6. А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 1847, 1973.
7. В. А. Григорьева, Э. Ф. Вайнштейн, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Ж. физ. химии, 46, 2004, 1972.
8. J. S. Litter, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1959, 4046.
9. K. Horie, H. Hiura, M. Savada, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1357, 1970.
10. W. Fiala, M. Lidarik, Makromolek. Chem., 154, 71, 1972.
11. Э. М. Арнетт, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 195.