

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

УДК 541(64+127) : 547.553

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *м*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

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

Изучена кинетика отверждения ЭД-6, ЭД-16, и Э-41 под действием *м*-фенилендиамина в адиабатическом режиме. Показано, что до высоких глубин превращения отверждение исследованных эпоксидных олигомеров описывается кинетической схемой, учитывающей реакции первичных и вторичных аминов с комплексом, образовавшимся при взаимодействии вторичных спиртов с эпоксидными группами. Определены кинетические и термодинамические параметры этих реакций и суммарный тепловой эффект.

В предыдущей работе [1] нами были изложены результаты исследования кинетики и механизма отверждения ЭД-5 под действием *м*-фенилендиамина в адиабатическом режиме. Представлялось весьма интересным исследовать влияние молекулярного веса исходных эпоксидиановых олигомеров на кинетику отверждения и константы скоростей протекающих реакций, которое в соответствии с ранее предложенным механизмом [1] должно было проявиться в возрастании концентрации гидроксильных групп в исходном олигомере с увеличением его молекулярного веса. Для проверки этого предположения в настоящей работе приведены результаты исследования кинетики отверждения эпоксидиановых олигомеров ЭД-6, ЭД-16 и Э-41 под действием *м*-фенилендиамина (*м*-ФДА) в адиабатическом режиме.

Методика эксперимента подробно изложена в работе [1]. Эпоксидное число эпоксидиановых олигомеров ЭД-6, ЭД-16, Э-41 равно 17,2; 16,8 и 10,2 соответственно.

При отверждении в адиабатическом режиме текущая температура реакционной среды может быть связана с концентрацией прореагировавших эпоксидных групп X следующим образом:

$$X = (C_p \rho / Q) (T - T_0) \quad (1)$$

где T_0 — начальная температура отверждения. Тепловой эффект реакции Q отверждения не зависит от температуры среды, а теплоемкость C_p и плотность ρ являются функциями температуры и глубины отверждения. Для экспериментальной проверки выражение (1) удобнее переписать в виде

$$T_\infty = \frac{Q}{C_p \rho} \vartheta_0 + T_0 \quad (2)$$

Здесь предполагается, что X_∞ близка к начальной концентрации эпоксидных групп ϑ_0 . Индекс ∞ относится к предельной глубине превращения. Выражение (2) может быть проверено на основании серии экспериментов с различными исходными концентрациями эпоксидиановых

олигомеров. На рис. 1 приведены кинетические кривые отверждения ЭД-6 и Э-41 при различных исходных концентрациях олигомера. Как видно из рис. 2, зависимость (2) хорошо выполняется, при этом в соответствии с выражением (2) на оси ординат отсекается отрезок, равный T_0 . Зависимость (2) свидетельствует о том, что величина Q/C_p является постоянной в ходе процесса и равна 25,7 град·л/моль для ЭД-6 и 24,8 град·л/моль для Э-41.

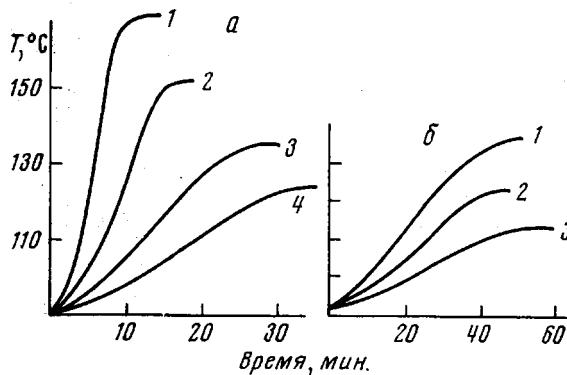


Рис. 1

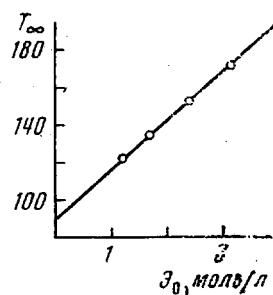


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые изменения температуры при отверждении ЭД-6 под действием *m*-ФДА при 90°, $A_0=6,2$ моль/л и $\bar{A}_0=3,13$ (1), 2,38 (2), 1,66 (3) и 1,24 моль/л (4) (а) и Э-41 при 92°, $A_0=2,74$ моль/л и $\bar{A}_0=2,07$ (1), 1,45 (2), 1,03 (3) (б)

Рис. 2. Зависимость T_∞ от \bar{A}_0

В условиях эксперимента $C_p=0,162$ ккал/моль и $\rho=5,81$ моль/л, откуда Q для ЭД-6 и Э-41 равны 24,6 и 23,8 ккал/моль соответственно. Как и следовало ожидать, увеличение начальной температуры отверждения приводит к увеличению скорости отверждения (рис. 3), при этом глубина отверждения практически не зависит от начальной температуры. В соответствии с ожидаемым, добавки циклогексанола (ЦГ) значительно увеличивают начальные скорости отверждения ЭД-6, ЭД-16 и Э-41. Эти данные представлены в табл. 1.

Сравнение начальных скоростей отверждения ЭД-5, ЭД-6, ЭД-16 и Э-41 (рис. 4) показывает, что при одинаковых начальных условиях с возрастанием молекулярного веса исходного олигомера наблюдается увеличение скорости отверждения. При этом, как видно из табл. 1, для высокомолекулярных олигомеров наблюдается более слабая зависимость начальных скоростей отверждения от концентрации эпоксидных групп. Эффект роста начальной скорости отверждения эпоксидиановых олигомеров связан с катализитическим эффектом гидроксильных групп [1], концентрация которых увеличивается с ростом молекулярного веса олигомера.

Ранее [1] нами было показано, что кинетика отверждения ЭД-5 под действием *m*-фенилендиамина в адиабатическом режиме хорошо описывается следующей кинетической схемой, учитывающей некатализитическое и катализируемое гидроксильными группами С взаимодействие эпоксидных групп с первичными A_1 и вторичными A_2 аминами. Специальными опытами показано, что полимеризация эпоксидных групп и присоединение к ним спиртов под действием образующихся в реакции третичных аминов A_3 не имеет места





((ЭС) — комплекс эпоксидных групп с гидроксильными группами).

На основании схемы (3) нами были получены выражения, связывающие начальную и текущую скорость отверждения с начальными условиями, временем и текущей температурой реакции отверждения [1]

$$v_0 = \frac{Q}{C_{p0}} k_1 A_0 \vartheta_0 \frac{1 + \frac{k_1'}{k_1} k_p (c_0 + Y_0)}{1 + k_p (c_0 + Y_0)} \quad (4)$$

$$\lg Z = \lg \left\{ \frac{\nu \left[1 + \frac{1}{k_{p0} \exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) \frac{C_{p0}}{Q} (T - T_0)} \right]}{\left[\vartheta_0 - \frac{C_{p0}}{Q} (T - T_0) \right] (T - T_0)} - \frac{k_{10}' \exp \left(-\frac{E_1'}{RT} \right) \left[A_0 - \frac{C_{p0}}{Q} (T - T_0) \right]}{\frac{C_{p0}}{Q} (T - T_0)} \right\} = \lg k_{20}' - \frac{E_2'}{2,3RT}, \quad (5)$$

где v_0 , ν — начальная и текущая скорость отверждения, A_0 — концентрация М-ФДА, k_{10}' , k_{20}' , k_p ; E_1' , E_2' и E_p — предэкспоненты и энергии активации констант скоростей протекающих реакций, Y_0 — концентрация гидроксильных групп в исходном олигомере, c_0 — концентрация спиртов.

Таблица 1

Влияние добавки ЦГ, концентрации Э-41 и начальной температуры на начальную скорость отверждения ЭД-6, ЭД-16 и Э-41

Олигомер	$T_0, ^\circ\text{C}$	$c_0, \text{моль/л}$	$Y_0, \text{моль/л}$	$A_0, \text{моль/л}$	$\vartheta_0, \text{моль/л}$	$v_0 \cdot 10^2, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$
ЭД-6	80	0	0,51	2,06	2,55	0,675
	80	1,67	0,51	2,06	2,55	0,87
	80	2,82	0,51	2,06	2,55	0,938
	90	0	0,51	2,06	2,55	1,00
	90	1,67	0,51	2,06	2,55	1,42
	90	2,82	0,51	2,06	2,55	1,45
	100	0	0,51	2,06	2,55	1,23
	100	1,67	0,51	2,06	2,55	1,8
	100	2,82	0,51	2,06	2,55	1,93
	115	0	0,51	2,06	2,55	1,9
	115	1,67	0,51	2,06	2,55	2,95
	115	2,82	0,51	2,06	2,55	3,14
ЭД-16	84	0	0,94	2,18	2,35	0,685
	84	1,7	0,94	2,18	2,35	0,917
	98	0	0,94	2,18	2,35	1,230
	98	1,7	0,94	2,18	2,35	1,740
	110	0	0,94	2,18	2,35	1,480
	110	1,7	0,94	2,18	2,35	2,240
	120	0	0,94	2,18	2,35	2,240
	120	1,7	0,94	2,18	2,35	3,470
Э-41	92	0	2,07	2,74	2,07	13
	92	0	1,45	2,74	1,45	8,5
	92	0	1,03	2,74	1,03	5
	107	0	2,07	2,74	2,07	18
	107	0	1,45	2,74	1,45	12
	107	0	1,03	2,74	1,03	7,7

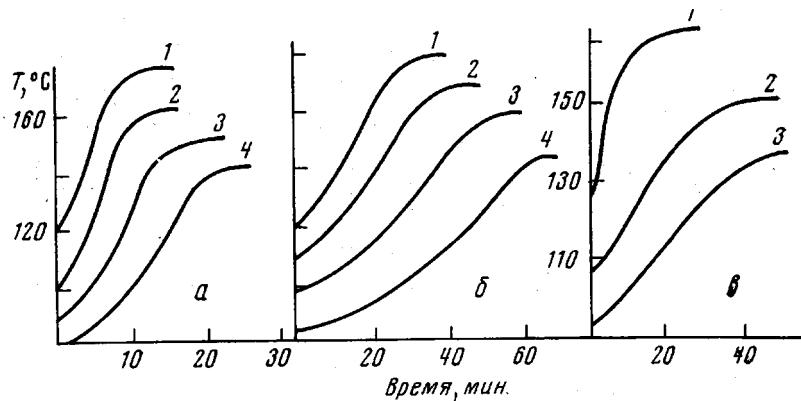


Рис. 3. Влияние начальной температуры на кинетику отверждения:

а: ЭД-6 при $\Theta_0=2,38$ моль/л и $A_0=6,2$ моль/л и 120 (1), 100 (2), 90 (3) и 80° (4);
 б: ЭД-16 при $A_0=2,18$ моль/л, $\Theta_0=2,35$ моль/л и 120 (1), 110 (2), 98 (3) и 84° (4);
 в: Э-41 при $A_0=2,74$ моль/л, $\Theta_0=2,07$ моль/л и 127 (1), 106 (2) и 92° (3)

Поскольку в исходных олигомерах ЭД-6, ЭД-16 и Э-41 концентрация гидроксильных групп значительно выше по сравнению с ЭД-5, то некаталитическими реакциями (3а) и (3б) можно пренебречь, начиная с начальных стадий отверждения. Поэтому выражение для начальной скорости отверждения может быть переписано в виде

$$v_{01} = \frac{Q}{C_p \rho} A_0 \Theta_0 \frac{k_1' k_p Y_0}{1 + k_p Y_0} \quad (6)$$

Для сопоставления выражения (6) с экспериментальными данными необходимо определить значение величин Y_0 для данного олигомера.

$$Y_0 = \alpha \Theta_0, \quad (7)$$

где α – коэффициент пропорциональности. Выражение (6) с учетом уравнения (7) можно переписать в виде

$$\frac{Q}{C_p \rho} \frac{A_0 \Theta_0^2}{v_{01}} = \frac{1}{\alpha k_1' k_p} + \frac{\Theta_0}{k_1'} \quad (8)$$

Как видно из рис. 5, в соответствии с уравнением (8) величина $(Q/C_p \rho) \cdot (A_0 \Theta_0^2/v_{01})$ линейно зависит от Θ_0 . Значение для константы скорости k_1' при 90° составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек, что хорошо согласуется с этой же величиной для ЭД-5. Принимая величину, согласно данным работы [1], $k_p=2,9$ моль/л, из рис. 5 можно определить α для ЭД-6 и Э-41. Вычисленное значение α составляет 0,25 и 1 соответственно. Эти значения (табл. 1) соответствуют концентрации гидроксильных групп [2] в олигомерах ЭД-6 и Э-41. Аналогичным образом определена величина α для ЭД-16, равная 0,28.

Для определения температурной зависимости констант k_1' и k_p выражение (4) удобнее привести к следующему виду:

$$\frac{Q}{C_p \rho} \frac{A_0 \Theta_0}{v_{02}} = \frac{1}{k_1' k_p (c_0 + Y_0)} + \frac{1}{k_1'} \quad (4a)$$

Сопоставление выражения (4a) с данными табл. 1 показывает, что зависимость (4a) хорошо выполняется для всех исследованных эпоксидных олигомеров. На рис. 6 представлены результаты, полученные при обработке экспериментальных данных для ЭД-6, ЭД-16 и Э-41 согласно выражению (4a). На основании определенных величин энергии активации и

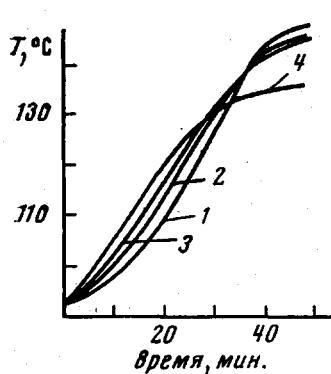


Рис. 4

Рис. 4. Влияние молекулярного веса ЭД-5 (1), ЭД-6 (2), ЭД-16 (3) и Э-41 (4) на кинетику отверждения при 93°, $A_0=4,63$ моль/л и $\Theta_0=1,64$ моль/л

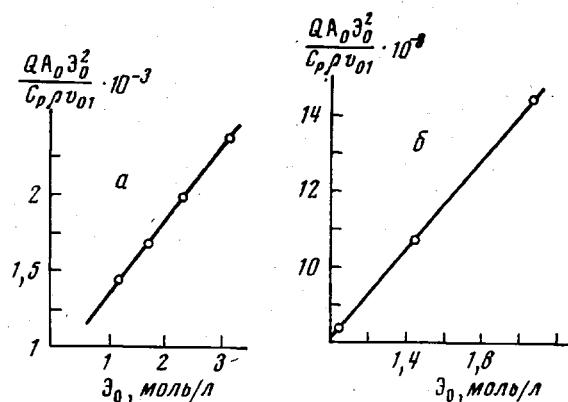


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\frac{Q A_0 \Theta_0^2}{C_p \rho v_{01}}$ от Θ_0 для ЭД-6 (а) и Э-41 (б)

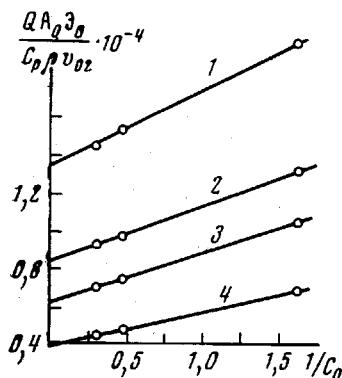


Рис. 6

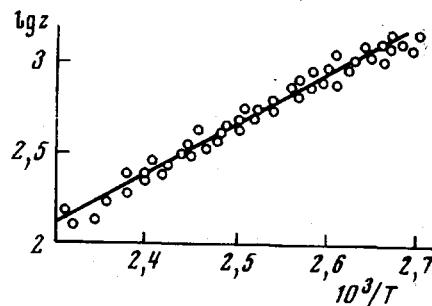


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость начальной скорости отверждения от концентрации добавок спиртов в координатах уравнения (4а): ЭД-5 (1), ЭД-6 (2), ЭД-16 (3), Э-41 (4)

Рис. 7. Зависимость $\lg Z$ от $1/T$

Таблица 2

Значения кинетических и термодинамических параметров для эпоксидиановых олигомеров

Олигомеры	$K_{10} \cdot 10^{-3}$, моль·сек	E_1 , ккал моль	$K_{10'} \cdot 10^{-3}$, моль·сек	E_1' , ккал моль	$K_2 \cdot 10^{-3}$, моль·сек	E_2' , ккал моль	ΔH , ккал моль	ΔS , моль·град
ЭД-5	$2 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,5$	$1,12 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,5$	$-4,6$	-13
ЭД-6	—	—	$1,6 \pm 0,3$	$10 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,5$	$-4,7$	$-12,5$
ЭД-16	—	—	$1,15 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,5$	$-4,8$	$-12,3$
Э-41	—	—	$1,07 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,5$	$-4,8$	-13

предэкспонент константы скорости k_1' и изменения энталпии и энтропии константы равновесия k_p по уравнению (5) можно определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости K_2' (рис. 7).

Значения кинетических параметров исследованных эпоксидиановых олигомеров, включая и ЭД-5 по данным работы [1], приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, все кинетические параметры хорошо согласуются для всех эпоксидиановых олигомеров. Это означает, что кинетическая схема (3) правильно описывает процесс отверждения эпоксидиановых олигомеров различного молекулярного веса под действием ароматических диаминов при отверждении в адиабатическом режиме.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. X. Арутюнян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 2115, 1974.
2. Аналитическая химия полимеров, под редакцией Г. Клайна, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 151.