

групп следует ожидать для индукционных и электростатических взаимодействий, а отклонения от аддитивности — для стерических и анхимерных эффектов.

В заключение отметим некоторые распространенные или возможные другие частные случаи «эффекта ближайшего соседа».

1. Наиболее простой случай — отсутствие влияния соседа ( $F_1 = F_2 = F_3, F_4 = F_5 = F_6$ ). Реакция описывается одной константой равновесия так же, как и реакция низкомолекулярных соединений.

2. Отсутствие влияния на исходное состояние и произвольное влияние на конечное (переходное) ( $F_1 = F_2 = F_3, F_4 = F_5 \neq F_6$ ) или наоборот. Реакция описывается тремя независимыми константами скорости  $k_0, k_1$  и  $k_2$  и следующими соотношениями остальных констант:  $k_0 = k_3 = k_8, k_4 = k_1 k_2 / k_0; k_5 = k_2^2 / k_0; k_6 = k_2^3 / k_0 k_1; k_1 = k_7, k_9 = k_2$ .

3. Отсутствие влияния на исходное состояние и аддитивное на конечное (переходное) ( $F_1 = F_2 = F_3, R_4 + F_6 = 2F_5$ ) или наоборот. Реакция описывается двумя независимыми константами  $k_0$  и  $k_1$  и следующим соотношением констант:  $k_3 = k_8 = k_0; k_2 = k_7 = k_9 = k_1; k_4 = k_5 = k_6 = k_1^2 / k_2$ , т. е. этот случай аналогичен рассмотренному ранее более общему случаю аддитивности влияний на исходное и конечное состояния.

4. Идентичное и аддитивное влияние на исходное и конечное состояния соседних групп,  $F_1 + F_3 = 2F_2, F_4 + F_6 = 2F_5$  и  $F_2 - F_1 = F_5 - F_4$ . Такое приближение широко используется в литературе, а кинетика процесса описывается двумя константами, причем  $k_0 = k_3 = k_8$  и  $k_1 = k_2 = k_4 = k_5 = k_6 = k_7 = k_9$ .

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Плато, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 11, 2503, 1972.
2. А. Д. Литманович, Диссертация, 1973.

УДК 541(64 + 127) : 536.6

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Г. В. Сафонов, Т. И. Самсонова

Исследование отверждения эпоксидных смол при низких температурах показало [1—3], что в этих условиях происходит неполная конверсия эпоксидных групп. Было показано [3], что такое превращение эпоксидных групп можно объяснить образованием водородных связей между аминогруппами и гидроксилами, образующимися в процессе реакции, в результате чего образуется сетка физических связей, фиксирующая структуру, наряду с химическими связями. Повышение температуры и применение больших, чем стехиометрические, количеств аминных отвердителей увеличивают степень превращения эпоксидных групп и при этом экстремально изменяется степень физического взаимодействия в сетке полимера [4].

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей процесса отверждения при низких температурах различных типов промышленных эпоксидных смол, отличающихся строением молекулярной цепи и наличием различных функциональных групп.

В качестве объектов исследования были выбраны диановая эпоксидная смола ЭД-20 с содержанием эпоксидных групп 21,5%, азотсодержащая эпоксидно-амилиновая смола (ЭА) с содержанием эпоксидных групп 35% и алифатическая эпоксидная смола марки ДЭГ-1 с содержанием эпоксидных групп 25%. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА). Количество отвердителя  $A$  (вес. ч. на 100 вес. ч смолы), необходимое для отверждения эпоксидных смол, рассчитывали по формуле [5].

$$A = K \frac{20,6}{43} \cdot \mathcal{E},$$

где  $\mathcal{E}$  — содержание эпоксидных групп; %; 43 — эпоксидный эквивалент; 20,6 — эквивалент ПЭПА, определенный при предположении, что основной частью ПЭПА является триэтилентриамин, содержащий 5 атомов водорода в аминных группах;  $K$  — коэффициент, который в опытах по определению зависимости степени превращения от температуры был выбран равным единице (стехиометрическое соотношение эпокси- и аминогрупп), а в опытах, по изучению зависимости степени превращения от количества отвердителя  $K$  изменялся от 0,8 до 1,5.

Кинетические зависимости получены путем измерения мощности тепловыделения процесса. Для этого была разработана и изготовлена калориметрическая установка, схема которой приведена на рис. 1. Реакцию отверждения проводили в камере калориметра 4, представляющей собой углубление в свинцовом блоке 2, в гнездо которого вмонтирована термобатарея 3, внутренняя плоскость которой контактирует с блоком через тонкий слой электроизоляции. Блок калориметра и рабочая камера закрыты пеноизолированной крышкой 6. С помощью ультратермостата 1 в блоке поддерживали заданную температуру с точностью до 0,005°. Контроль температуры блока осуществлялся терморезистором 5. В установке была использована термобатарея с 24 спаями из микроХолодильника ТЛМ. Запись сигнала от термобатареи и от терморезистора осуществляли самописцем ЭПИ-09-М3 с диапазоном шкалы 0—10 мв. Калибровку производили с помощью плоского электронагревателя. Чувствительность записи 0,0038 вт/мм. Используемую эпоксидную смолу смешивали с отвердителем при температуре, равной температуре опыта, и затем заливали в кювету, которую помещали в камеру калориметра. Количество отверждаемой композиции составляло 10—20 г. При этом толщина слоя в камере калориметра равнялась 2—4 мм, что обеспечивало равномерность теплового поля в образце и малую теплоотдачу через боковые поверхности камеры. Несмотря на простоту конструкции, описанная установка позволяла измерять тепловую мощность и величину тепловыделения с точностью 4—5%. На ленте потенциометра записывали изменение мощности тепловыделения в процессе отверждения. Численным интегрированием получаемой кривой определяли количество выделившегося тепла  $Q$  ( $\text{дж}/\text{г}$ ) и строили график зависимости мощности тепловыделения  $dQ/dt$  от  $Q$ .

Рис. 1. Схема калориметрической установки (пояснения в тексте)

с помощью плоского электронагревателя. Чувствительность записи 0,0038 вт/мм. Используемую эпоксидную смолу смешивали с отвердителем при температуре, равной температуре опыта, и затем заливали в кювету, которую помещали в камеру калориметра. Количество отверждаемой композиции составляло 10—20 г. При этом толщина слоя в камере калориметра равнялась 2—4 мм, что обеспечивало равномерность теплового поля в образце и малую теплоотдачу через боковые поверхности камеры. Несмотря на простоту конструкции, описанная установка позволяла измерять тепловую мощность и величину тепловыделения с точностью 4—5%. На ленте потенциометра записывали изменение мощности тепловыделения в процессе отверждения. Численным интегрированием получаемой кривой определяли количество выделившегося тепла  $Q$  ( $\text{дж}/\text{г}$ ) и строили график зависимости мощности тепловыделения  $dQ/dt$  от  $Q$ .

Эти зависимости имеют сложный характер с начальным участком ускорения и со спадом скорости реакции отверждения при увеличении глубины превращения (рис. 2).

Наличие значительного количества гидроксильных групп в молекулах алифатической эпоксидной смолы марки ДЭГ-1, активирующих процесс взаимодействия эпоксигрупп с аминогруппами, приводит к более высокой скорости отверждения по сравнению с эпоксидной смолой марки ЭД-20, содержащей значительно меньше ОН-групп. Как видно из рис. 2, самая низкая скорость отверждения из исследуемых эпоксидных смол наблюдается у эпоксидно-амилиновой смолы.

Анализ зависимостей мощности тепловыделения от  $Q$ , полученных при различных температурах отверждения, показал, что максимальный тепловой эффект взаимодействия исследуемых эпоксидных смол с отвердителем ниже вычисленного. Расчет максимального теплового эффекта производили из значения содержания эпоксидных групп в отверждаемой композиции и из величины экзотермического эффекта реакции присоединения первичных и вторичных аминогрупп к эпоксигруппам. Последнее значение для многих эпоксидных смол и различных аминных отвердителей находится в пределах от 23 до 26 ккал/моль, а для системы ЭД-20 — поли-

этиленполиамин равна 25 ккал/моль или 104 кДж/моль [6]. Исходя из последней величины, рассчитали степень превращения эпоксидных групп  $\alpha$  (рис. 3). Для всех исследуемых эпоксидных смол степень превращения эпоксигрупп в процессе отверждения при 20° составляет ~40%, что соответствует литературным данным для диановых эпоксидных смол [7]. С повышением температуры отверждения степень превращения эпоксидных групп у алифатической эпоксидной смолы марки ДЭГ-1, обладающей наиболее высокой реакционной способностью, резко увеличивается и

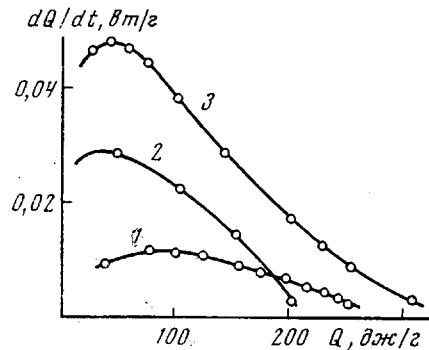


Рис. 2. Изменение скорости тепловыделения с глубиной превращения: 1 — ЭА; 2 — ЭД-20; 3 — ДЭГ-1. Температура отверждения 34°

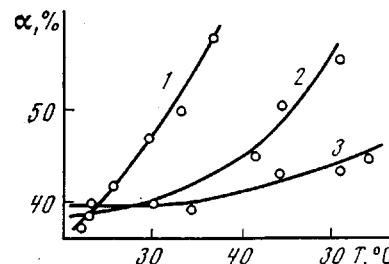


Рис. 3. Зависимость предельной глубины превращения  $\alpha$  от температуры отверждения при  $k = 1$ : 1 — ДЭГ-1; 2 — ЭД-20; 3 — ЭА

при 40° достигает 60%. В этом интервале температур для эпоксидно-анилиновой смолы не наблюдается увеличения  $\alpha$ , и только при температурах выше 40° степень превращения повышается на 5%. Глубина превращения эпоксидных групп у диановой эпоксидной смолы марки ЭД-20 начинает заметно увеличиваться при отверждении выше 30°.

На основании изучения температурной зависимости скорости тепловыделения при определенной степени превращения эпоксидных групп были определены кажущиеся энергии активации процесса отверждения эпоксидных смол. Зависимость  $dQ/dt$  от  $1/T$  была линейна в интервале температур 20 и 50°, причем эта линейность не нарушалась при изменении степени превращения для всех исследуемых эпоксидных смол. Наклон прямых к оси абсцисс изменялся с глубиной превращения, т. е. кажущаяся энергия активации при холодном отверждении не зависит от температуры отверждения, но непрерывно изменяется в процессе структурирования. На рис. 4 приведена зависимость энергии активации от степени превращения эпоксидных групп. В процессе отверждения смолы ДЭГ-1 кажущаяся энергия активации резко увеличивается по мере повышения степени превращения. Для эпоксидной смолы марки ЭД-20 энергия активации мало изменяется с глубиной превращения, а для смолы ЭА  $E$  вначале незначительно увеличивается, но при достижении степени превращения 30% наблюдается некоторое ее понижение. Такое различие в зависимости  $E$  от  $\alpha$  для исследуемых эпоксидных смол обусловлено наличием различных функциональных групп и различной гибкостью цепей олигомеров. Непрерывное изменение кажущейся энергии активации с глубиной превращения является, вероятно, отличительной особенностью низкотемпера-

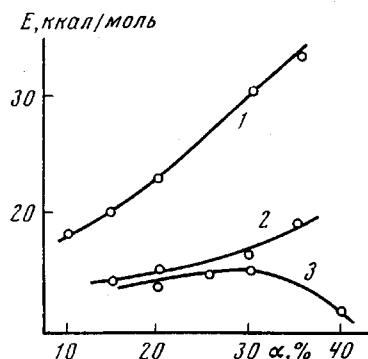


Рис. 4. Изменение энергии активации с глубиной превращения: 1 — ДЭГ-1; 2 — ЭД-20; 3 — ЭА

турного отверждения эпоксидных смол. При повышенных температурах отверждения изменение энергии активации происходит после точки гелеобразования [8], причем энергия активации при холодном отверждении для эпоксидной смолы марки ДЭГ-1 может достигать значений в 3,0—3,5 раза больших, чем значение энергии активации, полученное в результате отверждения аминными отвердителями при более высоких температурах [1,8].

При введении в состав отверждаемых композиций количеств отвердителей, больших, чем стехиометрическое, характер изменения степени и скорости превращения эпоксидных групп от  $K$  совпадает только для эпоксидно-анилиновой смолы (рис. 5). Для алифатической эпоксидной смолы марки ДЭГ-1 предельное значение степени превращения (70%) достигается при значении  $K = 1,25$ , а скорость превращения продолжает

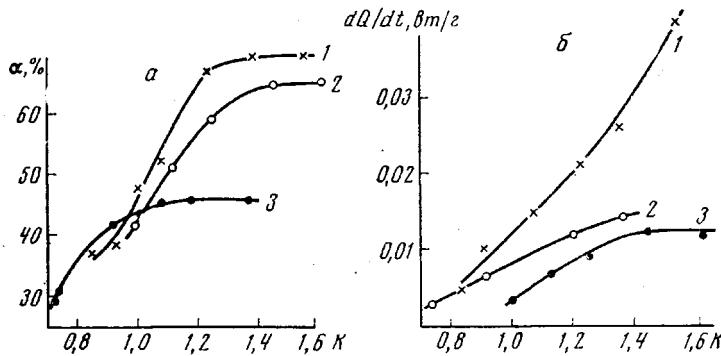


Рис. 5. Зависимость конечной степени превращения (а) и скорости тепловыделения при 30%-ном превращении (б) от значения коэффициента  $K$  (количества ПЭПА): 1 — ДЭГ-1; 2 — ЭА; 3 — ЭД-20. Температура отверждения 29°

увеличиваться при больших избытках отвердителя. Для диановой смолы ЭД-20 с жесткой олигомерной цепью введение избытка отвердителя практически не приводит к увеличению степени превращения в процессе отверждения при 29° и составляет 45 %. Скорость превращения эпоксидных групп у этой эпоксидной смолы увеличивается при увеличении избытка отвердителя, но значительно слабее, чем у ДЭГ-1. Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 при повышенных температурах приводит к увеличению скорости превращения, что связано с понижением вязкости отверждающей системы и с увеличением гибкости олигомерной цепи.

Таким образом, на степень и скорость превращения оказывают существенное влияние гибкость олигомерной цепи, наличие нуклеофильных групп (например, в случае ДЭГ-1 — гидроксильных групп) и присутствие других функциональных групп. В эпоксидно-анилиновой смоле процесс отверждения замедлен и для достижения максимальной степени превращения порядка 65 % требуется больший избыток отвердителя.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт гидротехники им. Б. Е. Веденеева

Поступила в редакцию  
13 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
2. В. Г. Хозин, Н. С. Прохорова, В. А. Воскресенский, Пласт. массы, 1968, № 10, 24.
3. Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 212, 1128, 1973.
4. В. Г. Хозин, Т. А. Генералова, В. А. Воскресенский, Пласт. массы, 1971, № 12, 33.
5. Справочник по пластическим массам, под ред. М. Н. Грабара, В. М. Катаева, М. С. Акутина, т. II, «Химия», 1969.
6. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, Высокомолек. соед., A15, 612, 1973.
7. J. P. Bell, J. Polymer Sci., 8, A-2, 417, 1970.
8. Е. М. Бляхман, Диссертация, 1974.