

УДК 541(64+127):543.544

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Гроздов А. Г., Степанов Б. Н., Гашникова Н. П.,  
Бебчук Т. С., Зайцева З. И., Ерошина Е. Я.*

Рассмотрена возможность применения метода газовой хроматографии для получения кинетических констант процессов отверждения термореактивных композиций. Составы на основе эпоксидной диановой смолы DER-332 и двух ароматических диаминов — 4,4'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана отверждали при 120, 140, 160 и 180°. Процессы отверждения исследовали (кроме хроматографического) двумя другими независимыми методами: микрокалориметрическим и ИК-спектроскопическим. Сравнение кинетических констант процессов отверждения, полученных тремя методами, показало удовлетворительную сходимость результатов. Отмечается, что хроматографический метод позволяет получить большой объем информации в ходе единичного эксперимента.

Недавно было показано, что метод газовой хроматографии (ГХ) или «обращенной газовой хроматографии», как принято его называть в случае исследования свойств неподвижной фазы, может быть применен для оценки структурных переходов (гелеобразования, стеклования) в отверждающихся термореактивных системах, в частности содержащих эпоксидную смолу [1]. В этом случае реакционная система, используемая как неподвижная фаза в хроматографической колонке, подвергается воздействию летучего стандартного вещества (СВ) или смеси СВ. Из результатов ГХ- опытов можно получить информацию и о кинетических закономерностях процесса отверждения.

Известно применение метода ГХ для изучения кинетики реакций, проходящих в хроматографической колонке [2]. При этом за изменениями химического состава неподвижной фазы следят по изменению элюционных характеристик периодически вводимых СВ.

Метод ГХ-изучения процессов отверждения термореактивных систем имеет ряд достоинств: малые количества исследуемых веществ, возможность изучения наполненных систем и процессов отверждения на различных активных поверхностях, изучение влияния толщины пленки композиции на активной поверхности на ход процесса, а тонкая пленка неподвижной фазы позволяет реализовать чисто кинетический режим и, конечно, простота аппаратурного оформления и техники эксперимента.

Цель настоящей работы — рассмотрение возможности применения ГХ для изучения кинетики химической реакции процесса отверждения термореактивной системы, содержащей эпоксидную смолу.

Изучено отвержение термореактивных композиций, состоящих из диановой эпоксидной смолы DER-332 (фирма «ДАУ Кемикел Ко.», США) и двух ароматических диаминов: 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДДС) (система А) и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана (ДДХ) (система Б), взятых в стехиометрических соотношениях.

Процессы отверждения этих систем изучали в хроматографическом режиме, а также микрокалориметрическим и ИК-спектроскопическим методами в температурной области 120–180°.

Зависимость ИК-спектров от времени отверждения изучали на спектрометре UR-20 (фирма «Карл Цейсс», ГДР) по методике, описанной в [3]. Образцы эпоксидной композиции, приготовленные смешением компонентов в стехиометрическом соотношении, помещали в специальную стеклянную кювету, которую вводили затем в предварительно прогретый до заданной температуры термостат, установленный в спектрометре; точность поддержания температуры  $\pm 2^\circ$ .

Отверждение изучали по изменению экстинкции полосы поглощения  $4530 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей эпоксидной группе. Оптическую плотность этой полосы определяли методом «базисной линии» [4]. В качестве нуля использовали состав, приготовленный на основе диэтиоксида фенилметана и ДДС (либо ДДХ) в соответствующих соотношениях.

Микрокалориметрические исследования проводили на микрокалориметре Кальве НТ-1000 (фирма «Сетарам», Франция). Образцы исследуемой композиции готовили так же, как и для хроматографических экспериментов.

Предварительно нагретую до заданной температуры ячейку с исследуемым составом (навеска 1 г) помещали в рабочую камеру калориметра, находящуюся при той же температуре. В качестве эталона использовали хроматографический носитель (хроматон N-AW-DMCS). Количество выделившегося тепла и температуру регистрировали с помощью двухканального автоматического самописца «Сетарам» (Франция). Обработку результатов проводили по методике, описанной в работе [5].

Для хроматографических экспериментов образцы термореактивных композиций приготавливали совместным растворением эпоксидной смолы и диамина в ацетоне (ч.д.а.). Из полученного 10–15%-ного раствора композицию наносили на твердый носитель — хроматон N-AW-DMCS (0,16–0,25 мм) методом Штрупфе [6]. Растворитель испаряли при  $20^\circ$  и давлении в конце процесса 1 тор. Образцы хроматографических насадок хранили при  $0\text{--}5^\circ$  не более 5 суток.

Приготовленные насадки набивали в стеклянные хроматографические колонки длиной 2 м и диаметром 3 мм.

Методика хроматографического эксперимента и измерения в стандартном приборе описаны ранее [1].

Из теории газовой хроматографии [7] известно, что если неподвижная фаза является раствором в растворителе С вещества В, специфически взаимодействующего с соединением А, пропускаемым через колонку, коэффициент распределения А между газовой и неподвижной фазами  $K_a$  зависит от концентрации вещества В

$$K_a = K_c(1 + K_b[B]), \quad (1)$$

где  $K_c$  — коэффициент распределения А в колонке с чистым С,  $K_b$  — коэффициент распределения А в колонке с чистым В,  $[B]$  — мольная концентрация В в растворе.

Термореактивную неподвижную фазу, содержащую реакционноспособные группы, можно рассматривать как раствор этих групп в остальной массе композиции. Зависимость между изменением константы распределения  $K_a$  вещества А (СВ) в хроматографической колонке с такой неподвижной фазой и скоростью реакции в ней дает уравнение

$$\frac{dK_a}{dt} = K_c K_b \frac{d(B)}{dt} \quad (2)$$

В ГХ величиной, непосредственно связанной с коэффициентом распределения вещества и представляющей собой физико-химическую константу, является удельный удерживаемый объем  $V_{yd}$ . Проведя преобразования выражения (2) в соответствии с основными уравнениями, связывающими хроматографические величины [8], получим выражение, по которому можно оценить кинетику реакции, происходящей в термореактивной неподвижной фазе, исходя из  $V_{yd}$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{\rho}{K_c K_b} = \frac{d(V_{yd})}{dt}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность неподвижной фазы.

Практически в хроматографическом опыте измеряют не удельный удерживаемый объем, а время удерживания  $t_R$ , получаемое в миллиметрах на диаграммной ленте регистрирующего самописца хроматографа. С учетом

параметров опыта окончательное уравнение, связывающее изменение  $t_R'$  со скоростью изменения концентрации реакционных групп в неподвижной фазе примет вид

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{\rho}{K_c K_b \omega f_1 f_2 f_3 z} = \frac{d(t_R')}{dt}, \quad (4)$$

где  $\omega$  — скорость газа-носителя;  $f_1$  — поправка на сжимаемость газа-носителя;  $f_2$  — поправка на приведение объема пропущенного газа-носителя, измеренного при абсолютной температуре реометра, к абсолютной температуре хроматографической колонки;  $f_3$  — поправка на упругость паров водной манометрической жидкости в реометре;  $t_R' = t_R - t_R^0$  — исправленное время удерживания ( $t_R$  — время удерживания СВ,  $t_R^0$  — время удерживания несорбирующегося компонента);  $z$  — скорость движения диаграммной ленты.

Таким образом, кривая изменения  $t_R'$  от времени эквивалентна кинетической кривой реакции, происходящей в неподвижной фазе с масштабным фактором  $M$ , равным

$$M = \frac{K_c K_b \omega f_1 f_2 f_3 z}{\rho} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что чувствительность ГХ-метода при изучении кинетики реакции в неподвижной фазе зависит от коэффициента распределения СВ между неподвижной и газовой фазами в колонке, обусловленного взаимодействием СВ с функциональными группами неподвижной фазы  $K_c$  и остальной частью композиции  $K_b$ . Для выбора СВ, специфически взаимодействующего с эпоксидными группами, были определены хроматографические параметры удерживания ряда органических веществ из неотверженной композиции и на системе после ее полного отверждения.

Алифатические углеводороды практически не сорбировались на колонке с эпоксидной композицией как до, так и после отверждения. Время удерживания их близко ко времени удерживания несорбируемого газа (азота). Поэтому при составлении смеси СВ в качестве несорбируемого компонента выбирали именно алифатические углеводороды.

Выбор СВ в большой степени зависит от температуры опыта. Для температурной области 120–180°, в которой проводилось изучение отверждения, наиболее удобным СВ, специфически взаимодействующим с неподвижной фазой, оказался метилэтилкетон (МЭК), так как он хорошо удерживался на колонке с неотверженной твердой фазой, и хроматограмма его была достаточно узкой, что позволяло определять времена удерживания с высокой точностью.

В процессе отверждения исследуемых систем в хроматографической колонке  $t_R'$  МЭК на ней уменьшалось и к концу процесса практически достигало времени удерживания несорбируемого компонента (рис. 1). Найденная закономерность соответствует уравнению (4).

С ростом температуры уменьшаются коэффициенты распределения  $K_c$  и  $K_b$  и, следовательно, масштабный фактор  $M$ . Наиболее существенно это сказывается, как видно из рис. 1, а, на величинах  $t_R'$  в начальный момент времени отверждения, что отражается на точности построения приведенной кинетической кривой. Необходимую корректировку, т. е. выравнивание значения  $M$ , можно провести, изменяя соответствующим образом один из хроматографических параметров, входящих в выражение (5). Однако все величины из уравнения (5), кроме  $z$ , зависят от условий проведения хроматографического эксперимента и не могут быть произвольно изменены;  $z$  — независимая величина и ее можно варьировать при различных условиях эксперимента. Последняя выбиралась таким образом, чтобы начальные  $t_R'$  были соизмеримы. Тогда кривые зависимости  $t_R'$  от времени для всех температур соразмерны (рис. 1, б).

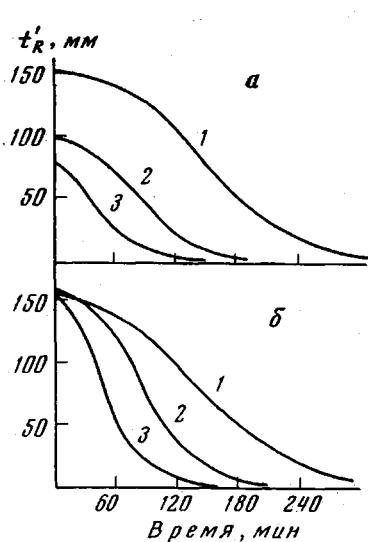


Рис. 1

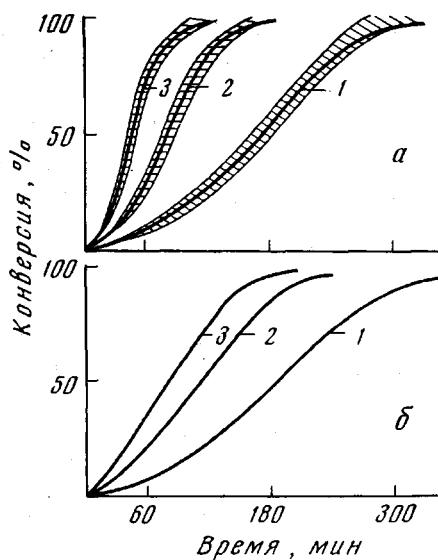


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимости определяющего параметра  $t'_R$  от времени процесса отверждения при 120 (1), 140 (2) и 160° (3) для системы А:  
а — кривые, полученные без корректировки;  
б — после корректировки масштабного фактора  $M$  для приведения к одинаковым значениям  $(t'_R)_0$

Рис. 2. Приведенные кинетические кривые для систем А и Б при 120 (1), 140 (2) и 160° (3), полученные хроматографическим методом. Для системы А показаны области значений, в которых находятся кривые, снятые тремя независимыми методами

Рис. 3. Аррениусовские зависимости:  $\lg k$  от  $1/T$ , °К для систем А (1) и Б (2) в области  $\tau_c < \tau < \tau_c$

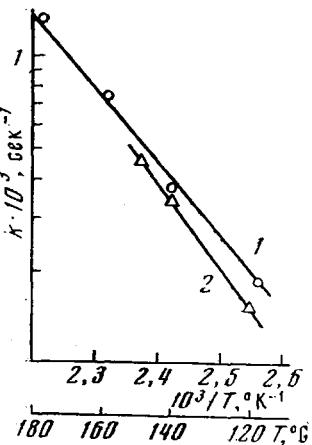


Рис. 3

Данные хроматографических измерений чувствительны к большому числу приборных факторов: длине колонки, ее «мертвому объему» и др. Поэтому кинетические расчеты удобнее проводить не из экспериментальных кривых, а из приведенных кинетических кривых зависимости степени завершения реакции  $p_i$  от времени. Введем, как это принято обычно, степень завершенности реакции в виде

$$p_i = \frac{[B]_0 - [B]_i}{[B]_0}, \quad (6)$$

где  $[B]_0$  — концентрация функциональных групп в начале реакции,  $[B]_i$  — то же в момент времени  $i$ .

Преобразуя выражение (6) с использованием результатов уравнения (4), после интегрирования получаем

$$p_i = \frac{[B]_0 - [B]_i}{[B]_0} \simeq \frac{M[(t'_R)_0 - (t'_R)_i]}{M(t'_R)_0} \simeq \frac{(t'_R)_0 - (t'_R)_i}{(t'_R)_0} \quad (7)$$

**Константы скоростей и энергии активации реакций систем А и Б,  
полученные тремя независимыми методами**

T, °C	Константа скорости $k \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>					
	DER-332/ДДС			DER-332/ДДХ		
	хромато-графия	микрокалориметрия	ИК-спектроскопия	хромато-графия	микрокалориметрия	ИК-спектроскопия
120	0,19	0,175	0,21	0,16	0,15	0,18
140	0,38	0,29	0,42	0,35	0,32	0,385
150	—	—	—	0,48	0,43	0,55
160	0,74	0,56	0,78	—	—	—
180	1,3	—	1,25	—	—	—
*	11,0	10,05	11,0	13,0	12,5	12,5
**	14,5	—	—	13,0	—	—

\* Энергия активации, ккал/моль.

\*\* То же, рассчитанная из τ

Таким образом, степень завершенности реакции, найденная из хроматографических измерений, уже ни от каких приборных параметров и постоянных хроматографического опыта не зависит. Как известно, представление кинетических кривых в приведенной форме позволяет сравнивать результаты, полученные различными экспериментальными методами. На рис. 2, а представлены приведенные кинетические кривые реакции отверждения системы А при 120, 140 и 160°, полученные хроматографическим методом, и показаны области значений, в которых лежат кривые, полученные двумя другими независимыми методами: микрокалориметрическим и спектроскопическим. Как видно из рисунка, все три метода показали хорошее совпадение результатов, причем приведенная кинетическая кривая хроматографического метода, полученная как средняя серия из пяти измерений, лежит в центре области.

Области значений приведенных кинетических кривых трех методов, полученные для системы Б, лежат в тех же пределах.

Кинетические кривые (рис. 2) процессов отверждения эпоксидной смолы DER-332 ароматическими диаминами имели S-образную форму. Для обработки их с помощью математического аппарата формальной кинетики графическим методом проведено определение порядка реакции.

Кинетику реакций отверждения изученных систем в исследуемой температурной области 120–180° нельзя описать одной элементарной реакцией. Однако на участке отверждения, заключенном между гелеобразованием  $\tau_r$  и стеклованием  $\tau_c$ , соответствующим области степени завершенности реакции 0,55–0,85, при трех температурах реакция подчинялась уравнению первого порядка.

Подобная же картина наблюдалась и в случае отверждения системы Б. Рассчитанные для этой области процесса  $\tau_r < \tau < \tau_c$  константы скоростей реакций приведены в таблице. Следует отметить, что относительная ошибка в их значениях при изучении реакции тремя различными методами в интервале температур 120–180° не превышала 20%, что вполне допустимо для таких сложных процессов. Для оценки точности и воспроизводимости кинетических констант, получаемых в хроматографическом методе, процесс отверждения в хроматографической колонке для системы А при 140° был повторен 9 раз, причем образцы насадок готовили каждый раз заново. По результатам девяти опытов рассчитанная среднеквадратичная погрешность равна  $\pm 0,02$ , а доверительный интервал при степени надежности  $P=0,95$  составляет  $\pm 0,013$ .

Полученные результаты подтверждают корректность изучения кинетики процессов отверждения термореактивных систем методом обращенной ГХ. Константы скоростей обеих изученных реакций изменялись с ростом температуры по аррениусовой зависимости (рис. 3), а рассчитанные из них энергии активации были близки к литературным [9].

В заключение следует отметить, что хроматографический метод изучения процессов отверждения, который позволяет получать больший объем информации в ходе единичного эксперимента, отличает простота и малая трудоемкость операций.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектно-технологический институт  
электроизоляционных материалов  
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию  
29 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Высокомолек. соед., *Б19*, 83, 1977.
2. В. Г. Березкин, А. Н. Генкин, Успехи химии, *41*, 1136, 1972.
3. Л. Н. Пирожная, Пласт. массы., 1961, № 6, 56.
4. E. Allen, W. Rieman, Analgam. Chem., *25*, 1325, 1953.
5. В. А. Григорьева, Э. Ф. Вайнштейн, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Ж. физ. химии, *46*, 2504, 1972.
6. Э. Лейбниц, Г. Г. Штруппе, Руководство по газовой хроматографии, «Мир», 1969.
7. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, А. В. Левина, Ж. физ. химии, *43*, 2911, 1969.
8. К. А. Гольдберг, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, «Высшая школа», 1975.
9. C. A. May, Epoxy Resins, Chem. and Technol., N. Y., 1973.