

УДК 541.64:532.135

**РЕОЛОГИЯ И МАКРОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДИЦИАНДИАМИДОМ**

***Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П.,  
Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалев Т. А.***

Реологическим методом изучена макрокинетика отверждения эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А дициандиамидом. Предложена реокинетическая модель процесса, которая позволила подтвердить автокатализический характер исследуемой реакции и определить численные значения констант, входящих в кинетическое уравнение.

Эпоксидные олигомеры различного строения получили широкое распространение в качестве связующих при создании композиционных материалов, что предопределяет интерес к изучению как химизма, так и кинетики их структурирования. Однако широко обсуждаемые в литературе макрокинетические модели процесса отверждения [1–3] характеризуются существенными, а иногда и принципиальными различиями, даже когда они применяются для композиций практически одинакового состава. Такое положение обусловлено, на наш взгляд, не только (а может быть, и не столько) сложностью механизма отверждения, но и разнообразием используемых методов исследования, в различной степени отражающих относительный вклад отдельных реакций, приводящих к образованию связанных структур. По-видимому, особенно важна для технических приложений информация о ходе отверждения, получаемая с использованием реологического метода, позволяющего непосредственно проследить за формированием физико-механических свойств связующего и композита на его основе.

Цель настоящей работы — изучение макрокинетики отверждения эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А дициандиамидом реологическим методом. Это позволило предложить обоснованную реокинетическую модель исследуемого процесса и сопоставить ее с известными из литературы данными, полученными классическими калориметрическими и химическими методами.

Исследования проводили на вискоэластометре «Вискоэл-2М» [4] в интервале температур 140–180° и при различных концентрациях — от 5 до 13 вес. ч. Эксперимент состоял в регистрации изменений во времени модуля упругости  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  при рабочей частоте этого прибора, составляющей 50 Гц. В контрольных экспериментах, выполненных при низких частотах на крутильном маятнике, не было отмечено пика  $\tan \delta$ , соответствующего стеклованию системы в процессе отверждения. На основании этого можно считать, что в данном случае опыты проводили выше температуры стеклования отверждающейся композиции. Начальную стадию отверждения — до точки гелеобразования (гель — точки) — исследовали (пока это было возможно) также вискозиметрическим методом на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с рабочим узлом конус — плоскость. Положение точки гелеобразования  $t^*$  с помощью вискозиметрии определяли в изотермических условиях по кажущемуся моменту потери текучести, когда вязкость реакционной системы стремится к бесконечности [5]. Ошибка при оценке составляла не более 5 %. Практически момент  $t^*$  регистрировали по срыву отверждающейся массы с рабочих поверхностей вискозиметра.

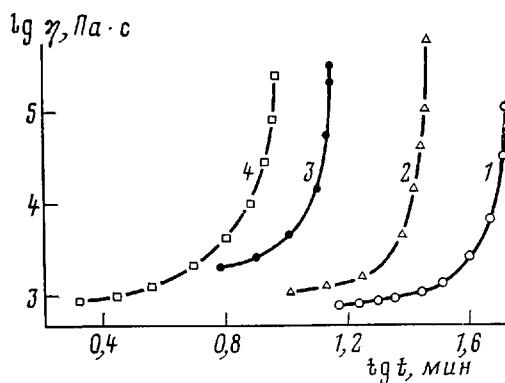


Рис. 1. Кинетика нарастания вязкости во время отверждения эпоксидного олигомера при 150 (1), 160 (2), 170 (3), 180° (4)

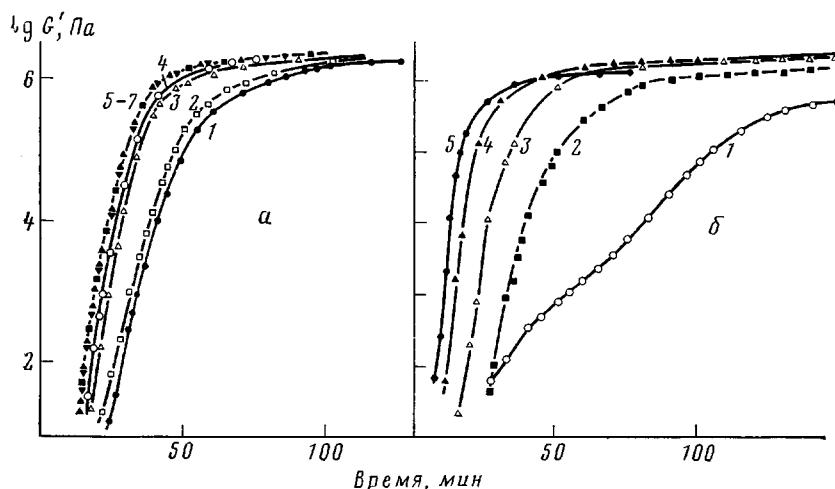


Рис. 2. Изменение модуля упругости  $G'$  во времени при различном содержании отвердителя (а) и при различных температурах (б). Здесь и на рис. 3 и 5: а: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 9, 6 – 11, 7 – 13 вес. ч, б: 1 – 140, 2 – 150, 3 – 160, 4 – 170, 5 – 180°

Основные экспериментальные данные в виде зависимости вязкости (на начальных этапах процесса) и модуля упругости отверждающейся композиции от времени при различных температурах и концентрациях отвердителя приведены на рис. 1 и 2. На начальных этапах реакции, когда преобладает линейный рост макромолекул, вязкость реакционной системы изменяется по степенному закону  $\eta = Kt^a$ , где  $a=2$ . Затем все большую роль начинают играть появляющиеся спшивки, показатель степени в зависимости  $\eta(t)$  резко возрастает и вскоре достигается точка гелеобразования. В принципе, время достижения точки гелеобразования  $t^*$  может служить характерным кинетическим параметром, по изменению которого можно судить о влиянии различных факторов, таких как температура, концентрация отвердителя и т. п., на величину констант скорости реакции. В работах [1–6] вообще предполагалось, что должна существовать прямая пропорциональность между  $t_0^{-1}$  и константой скорости реакции. Однако это справедливо только при достаточно простом описании кинетики отверждения уравнением с одной константой. Действительно, в дальнейшем мы покажем, что при усложнении кинетического уравнения такая взаимосвязь наблюдается далеко не всегда.

Общей задачей реохимического описания химической реакции является установление связи между глубиной химического превращения (оцениваемой тем или иным способом по изменению концентрации реакционноспособных групп) и изменением реологических свойств системы. Такой

общий подход оказался правильным прежде всего в случае синтеза линейных полимеров [7, 8]. Применительно к отверждению принципиальные трудности представляет описание топологии образующихся сеток и установление ее связи с реологическими свойствами материала. Поэтому для сетчатых полимеров степень превращения обычно характеризуют изменением модуля упругости  $G'$ , полагая, что выше температуры стеклования модуль упругости пропорционален плотности сетки химических связей. Как указывалось выше, именно к этому релаксационному состоянию относятся полученные нами и обсуждаемые ниже экспериментальные данные. Видимо, для отверждения эпоксидных смол это предположение близко к действительности [9]. Из рис. 2 видно, что изменение  $G'$  носит асимптотический характер, т. е.  $t \rightarrow \infty$   $G' \rightarrow G'_\infty$ . Тогда за «реологическую» степень превращения  $\beta_p$  можно принять величину

$$\beta_p = \frac{G' - G'_0}{G'_\infty - G'_0},$$

где  $G'_\infty$  и  $G'$  – конечное и текущее значение модуля соответственно,  $G'_0$  – значение модуля, принятое для реакционной системы после 2 мин термостатирования в рабочем узле вискозиметра.

Интересно отметить, что в гель-точке отверждающая композиция имеет практически постоянное значение степени превращения  $\beta_p$ , пропорциональное модулю упругости, что, вероятно, отражает критическую величину степени отверждения, при которой становится невозможным проявление необратимой деформации.

Для изучаемой в настоящей работе системы или ее близких химических аналогов в литературе приводятся различные варианты макрокинетических уравнений, описывающих процесс отверждения. Так, отмечалось, что эта реакция имеет нулевой [1], первый [10] и дробный порядок [11] по степени превращения  $\beta$ . В работе [12] на основании результатов калориметрических исследований было высказано предположение, что кинетика отверждения эпоксидных олигомеров диаминами в общем случае может быть описана уравнением вида

$$\dot{\beta} = (k_1 + k_2 \beta^m) (1 - \beta)^n, \quad (1)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $m$  и  $n$  – эмпирические постоянные.

Это уравнение, конечно, обладает большой общностью, поскольку оно содержит много эмпирически подбираемых констант, но в то же время это осложняет (и возможно делает неоднозначным) его применение для анализа экспериментальных данных.

Проведенная нами обработка полученных экспериментальных данных по изменению степени превращения  $\beta_p$  показала, что отверждение данной системы не может быть удовлетворительно описано уравнением  $\dot{\beta} = k(1 - \beta_p)^n$  при любых разумных значениях  $n$ . Такое положение свидетельствует о необходимости выбора и использования иных аналитических зависимостей, адекватно отражающих изменение физико-механических характеристик реакционной системы в процессе отверждения.

Будем предполагать, как высказывалось ранее [2], что изучаемая реакция носит автокатализический характер и в изотермическом случае описывается простейшим уравнением типа

$$\dot{\beta}_p = k(1 - \beta_p)(1 + c\beta_p), \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $c$  – константа, отражающая эффект автокатализа. Это уравнение, очевидно, является частным случаем уравнения (1) при  $m=n=1$ .

Интеграл уравнения (2) имеет вид

$$\beta_p = \frac{\exp[(1+c)kt] - 1}{\exp[(1+c)kt] + c} \quad (3)$$

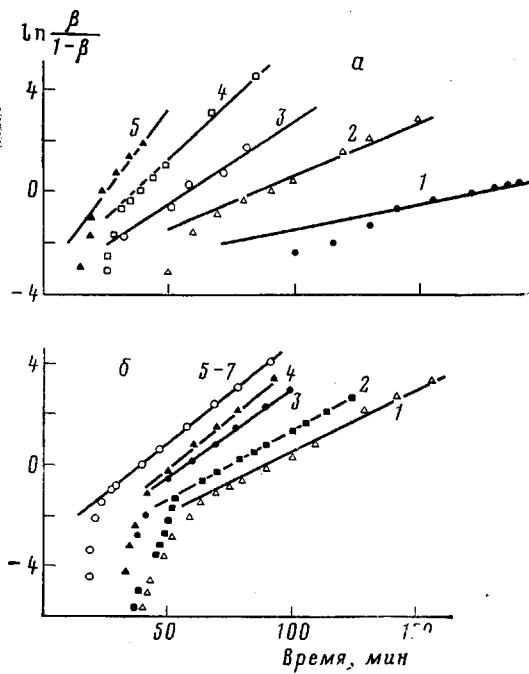


Рис. 3. Зависимость  $\ln \frac{\beta}{1-\beta}$  от времени при различных концентрациях отвердителя (а) и при различных температурах отверждения (б)

или в более удобной для последующего анализа форме

$$\ln \frac{1+c\beta_p}{1-\beta_p} = (1+c)kt \quad (4)$$

Теперь для решения реоинетической задачи необходимо прежде всего на основании экспериментальных данных показать, справедливы ли для отверждения эпоксидных смол записанные формулы (2)–(4), и при утверждительном ответе на этот вопрос определить значения входящих в них кинетических констант  $k$  и  $c$  и энергию активации отверждения. Для этого проанализируем полученное выражение (4). Рассмотрим тот временной диапазон, где отчетливо выражен автокатализический эффект, т. е. область, в которой выполняется сильное неравенство  $c\beta_p \gg 1$ . Тогда формулу (4) можно записать следующим образом:

$$\ln c + \ln \frac{\beta_p}{1-\beta_p} \approx (1+c)kt \quad \text{при } c\beta_p \gg 1 \quad (5)$$

С помощью представления экспериментальных данных в координатах  $\ln \frac{\beta_p}{1-\beta_p}$ , следующих из формулы (5), можно определить значения констант  $k$  и  $c$  при различных температурах отверждения и разных концентрациях отвердителя. Так, спрямление зависимости  $\beta(t)$  в указанных координатах при степенях превращения, удовлетворяющих условию  $c\beta_p \gg 1$  (рис. 3), свидетельствует о справедливости формулы (5). По наклону этой зависимости можно определить произведение  $(1+c)k$ . Экстраполяция этой зависимости к  $t=0$  дает значение  $\ln c$ . Величину константы автокатализа можно также определить по характерной точке зависимости  $\beta(t)$ , когда  $\ln \frac{\beta_p}{1-\beta_p} = 0$  (при  $\beta=0,5$ ) и  $\ln c = (1+c)kt$ .

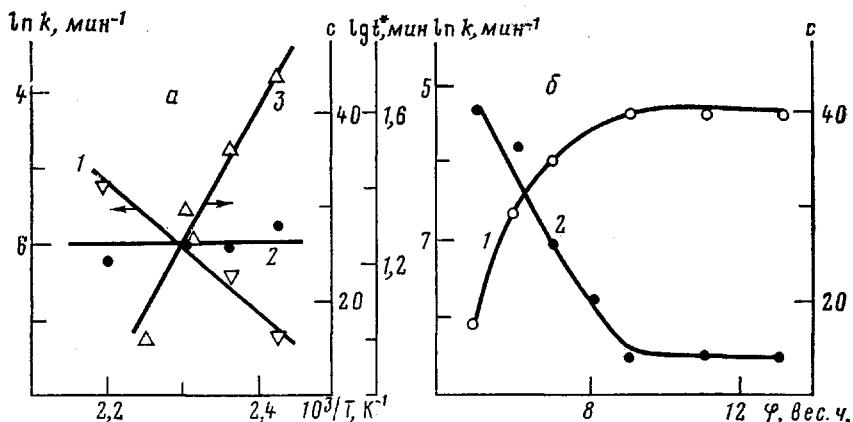


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции  $k$  (1), константы автокатализа  $c$  (2) и времени достижения точки гелеобразования  $\lg t^*$  (3) от температуры (а) и от содержания отвердителя (б)

Как видно из рис. 3, на зависимости  $\ln \frac{\beta_p}{1-\beta_p} - t$  при достаточно боль-

ших степенях превращения (удовлетворяющих условию  $c\beta_p \gg 1$ ) наблюдается явно выраженный линейный участок. Отклонение от линейности при малых  $t$ , очевидно, связано с тем, что в начальной стадии не выполняется условие  $c\beta_p \gg 1$ , необходимое для спрямления экспериментальных данных в координатах уравнения (5). Зависимости полученных в результате такой обработки значений констант  $k$  и  $c$  от температуры и концентрации отвердителя приведены на рис. 4. Значения константы автокатализа  $c$  достаточно велики и свидетельствуют о справедливости принятой при получении формулы (5), начиная со сравнительно небольших времен. При увеличении содержания  $\varphi$  дициандиамида в реакционной системе константа скорости реакции  $k$  возрастает. Однако повышение концентрации дициандиамида более 9 вес.ч. не приводит к изменению константы скорости вследствие того, что при этой концентрации отвердителя соотношение реакционноспособных групп близко к эквимольному. При этом автокаталитический эффект с увеличением концентрации отвердителя до 9 вес.ч. вырождается, а величина константы  $c$  линейно уменьшается с ростом  $\varphi$ , но при  $\varphi \geq 9$  вес.ч. также становится постоянной. Характерно, что температура влияет только на значение константы  $k$ , но не  $c$  (рис. 4, б). По зависимости  $\ln k(1/T)$  была определена энергия активации отверждения, которая оказалась равной 70 кДж/моль. Эта величина совпадает с данными, полученными в работах других авторов методами калориметрии и спектроскопии [10, 13]. Такое же значение энергии активации получается из температурной зависимости обратного времени достижения точки гелеобразования  $1/t^*$  (рис. 4). Это означает, что из двух входящих в кинетическое уравнение констант  $k$  и  $c$  от температуры зависит только  $k$ , и именно эта зависимость определяет изменение  $t^*$  при изменении температуры отверждения. Однако константы  $k$  и  $c$  зависят от концентрации отвердителя противоположным образом. По этой причине говорить о пропорциональности обратного времени достижения точки гелеобразования величинам кинетических констант можно только в случае возможности описания процесса отверждения достаточно простым макрокинетическим уравнением с одной константой.

Критерием справедливости выбранной реокинетической схемы и найденных значений констант служит совпадение экспериментальных и расчетных значений модуля упругости и величины степени превращения  $\beta$  в ходе отверждения во всем временном диапазоне. Результаты сопоставления экспериментальных и рассчитанных по формуле (3) значений степени превращения при различных условиях отверждения приведены на рис. 5. Как видно из данных этого рисунка, формула (3), являющаяся

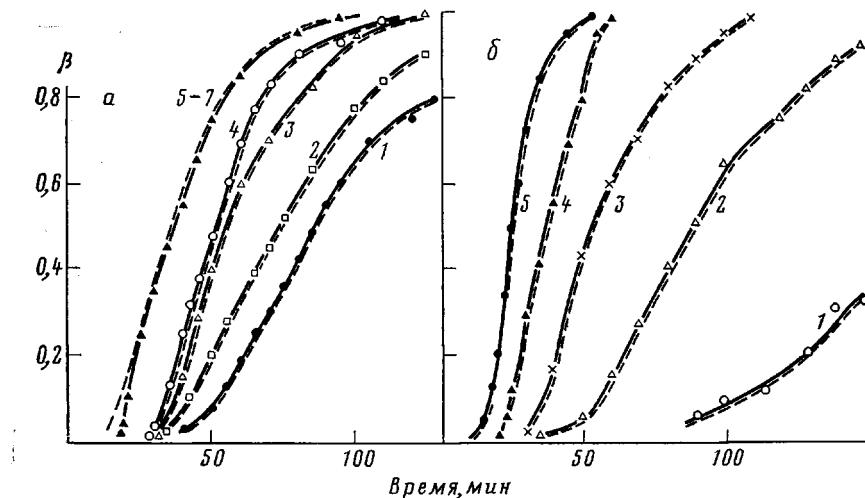


Рис. 5. Экспериментальное (сплошные линии) и расчетное (штриховые) изменения степени превращения во времени при различном содержании отвердителя в реакционной системе (а) при различных температурах отверждения (б)

решением уравнения (2), действительно, полностью описывает экспериментальные данные и служит удовлетворительной реохинетической моделью процесса отверждения эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А дициандиамидом.

Таким образом, используемый в настоящей работе метод анализа реохинетических данных, количественно характеризующих отверждение эпоксидных олигомеров, позволил подтвердить автокатализический характер отверждения и определить численные значения констант, входящих в реохинетическое уравнение на основе реологических измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mussatti F. G., Macosko C. W. Polymer Engng Sci., 1973, v. 13, № 3, p. 236.
2. Розенберг Б. А. Кинетика и механизм отверждения эпоксидных олигомеров. В кн.: Композиционные полимерные материалы. К.: Наукова думка, 1975, с. 39.
3. Schneider N. S., Sprouse J. F., Hagnauer G. L., Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 4, p. 304.
4. Карапес Г. П., Рамш А. С., Богданов В. В., Королькова З. С. Каучук и резина, 1976, № 11, с. 54.
5. Lipshitz S. D., Macosko C. W. Polymer Engng Sci., 1976, t. 16, № 12, p. 803.
6. Tonaka Y., Kakuchi H. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, № 3, p. 1063.
7. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 165.
8. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2093.
9. Прут Э. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
10. Senich G. A., Macknight W. J., Schneider N. S. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 4, p. 313.
11. Sacher E. Polymer, 1973, v. 14, № 3, p. 91.
12. Kamal M. R. Polymer Engng Sci., 1974, v. 15, № 3, p. 231.
13. Eyerer P. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 12, p. 3067.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
3.V.1983

#### RHEOLOGY AND MACROKINETICS OF CURING OF EPOXIDE OLIGOMER BY DICYANEDIAMIDE

*Malkin A. Ya., Kullichikhin S. G., Batizat V. P., Chernov Yu. P., Klimova I. V., Moskaleva T. A.*

#### Summary

Macrokinetics of curing of epoxide resin on the basis of diglycidyl ester of bisphenol A by dicyanediamine has been studied by rheological method. The rheokinetic model of the process is proposed permitting to confirm the autocatalytic character of this reaction and to determine the numerical values of constants of the kinetic equation.