

УДК 541(64+127):547.491

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЦИАНДИАМИДА

Маркевич М. А., Новиков Д. Д., Тарасов А. И., Перикова М. А.

Исследовали кинетику взаимодействия эпоксидиановых олигомеров различной функциональности по эпоксидным группам с дициандиамидом в присутствии гексаметилентетрамина. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации эпоксидных групп. Отверждение олигомеров происходит до полного расходования эпоксидных групп по протекающим параллельно реакциям эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил. Соотношение начальных скоростей этих реакций 3:1, а их энергии активации составляют 49,9 и 54,0 кДж/моль соответственно. Суммарный тепловой эффект реакции 101 кДж/моль.

Трехмерные полимеры на основе эпоксидиановых олигомеров с $M=1200-1500$ и дициандиамида все шире применяют для антикоррозионной и электроизоляционной защиты металлов, что обусловлено высокими деформативно-прочностными и диэлектрическими свойствами, хорошей адгезией и хемостойкостью покрытий. Нанесение покрытий проводят обычно методом электростатического напыления предварительно измельченных композиций с последующим отверждением при повышенных температурах (180–220°).

В литературе практически отсутствуют данные о закономерностях отверждения эпоксидных олигомеров под действием дициандиамида. На модельных соединениях установлено, что основная реакция — взаимодействие эпоксидных групп с четырьмя NH-группами дициандиамида, т. е. последний выступает как четырехфункциональный отвердитель; при высоких температурах возможна также реакция в сетке с участием групп OH и C≡N, приводящая к дополнительному спшиванию системы [1]. Кроме того, дициандиамид может превращаться в меламин, являющийся шестифункциональным отвердителем [1, 2].

Скорость отверждения эпоксидных олигомеров под действием дициандиамида увеличивается при введении небольших добавок таких соединений, как гексаметилентетрамин, комплексы имидазола с металлами [3], ацетилацетонаты металлов II–IV групп и др. [4]. Однако в литературе отсутствуют данные о кинетических закономерностях отверждения эпоксидных олигомеров дициандиамидом. Образование сетчатых полимеров на основе эпоксидов и аминов осуществляется по реакциям эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил; в случае ароматических аминов эти реакции проходят последовательно в разных температурных интервалах [5], тогда как в случае алифатических аминов они идут параллельно [6].

Соотношение скоростей различных реакций отверждения, их вклад в сеткообразование и тем самым свойства конечных трехмерных полимеров существенным образом определяются строением амина. В связи с этим нами предприняты комплексные исследования взаимодействия эпоксидных олигомеров с дициандиамидом и гексаметилентетрамином с целью установления вклада различных механизмов отверждения, оценки их кинетических параметров, а также свойств конечных продуктов.

Первые два вопроса рассмотрены в настоящем сообщении.

Исследовали восемь образцов эпоксидиановых олигомеров промышленной марки Э-23. ММ олигомеров определяли методом ГПХ на хроматографе «Waters ALCGPC-244», элюент — ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, 25°, ультрастирогелевые колонки с пористостью 500, 10³ и 10⁴ Å. Расчет ММ по данным ГПХ проводили на ЭВМ с учетом приборного уширения по калибровочной зависимости $\lg M = -7,34 - 0,1763 V_R$, где V_R — объем элюента. Все гель-хроматограммы мономодальны и

отличаются незначительно по положению максимума. ММ олигомеров близки, различаются не более, чем на одно повторяющееся звено, и степень полимеризации олигомеров составляет 4,5–5,5.

Эпоксидное число исходных олигомеров определяли по методике [7]. Характеристики олигомеров приведены в таблице. Как видно, функциональность эпоксидных олигомеров изменяется существенно, и среднее содержание эпоксидных групп, приходящихся на одну олигомерную молекулу (среднечисленная функциональность олигомеров f_n), составляет 1,65–0,80. Образцы в таблице расположены в порядке убывания среднечисленной функциональности, рассчитанной по формуле $f_n = \frac{\text{Э. ч.}(\%) \cdot \bar{M}_n}{4300}$.

При этом мы полагали, что все исследованные эпоксидиановые олигомеры линейны; разветвленные олигомеры в данных условиях синтеза не образуются.

Следует отметить, что значение f_n всегда меньше значения средневесовой функциональности олигомеров f_w , тогда как возможность образования сшитых полимеров при отверждении олигомеров определяется именно величиной f_w [8]. Для расчета f_w необходимо знать концентрации ди-, моно- и нуль-функциональных по эпоксидным группам олигомеров. Эти данные отсутствуют, и в настоящее время не представляется возможным методически их получить. Если предположить, что распределение концевых эпоксидных групп в олигомерах случайное, то легко рассчитать содержание эпоксидных олигомеров различной функциональности. Мы не будем подробно останавливаться в настоящей работе на этих расчетах; отметим лишь, что сеччатые полимеры образуются во всех случаях за исключением образца 8.

Температуру стеклования T_c и изменение теплопемкости ΔC_p при α -переходе исходных олигомеров определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-990 («Du Pont») по скачку теплопемкости. Как и следовало ожидать, T_c олигомеров незначительно возрастает при увеличении ММ. При этом T_c не зависит от значения эпоксидного числа, а величины $\Delta C_p T_c$ близки к обычным значениям для линейных полимеров [9]. Эти данные мы рассматриваем как подтверждение того, что все эпоксидиановые олигомеры имеют одинаковое строение основной цепи, линейны и различаются лишь по типу концевых групп. Наряду с эпоксидными группами олигомеры содержат также концевые α -гликолевые группы, причем последние образовались в результате гидролиза эпоксидных групп еще на стадии синтеза.

Эпоксидные композиции готовили двумя различными способами: эпоксидную смолу (97,4 вес. %), дициандиамид (1,5 вес. %) и гексаметилентетрамин (1,1 вес. %) смешивали на экструдере при 110–120° в течение 1–2 мин и полученный плав размывали на шаровой мельнице; тщательно измельчали компоненты в ступке при 25°.

В обоих случаях образцы представляли собой порошки с размером частиц не более 200 мкм. В промышленных условиях смешение компонентов обычно проводят по первому способу. Однако в своих исследованиях мы отказались от этого способа смешения компонентов эпоксидной композиции, так как было установлено, что при прогревании в экструдере концентрация эпоксидных групп уменьшается за счет взаимодействия с NH-группами дициандиамида, и конверсия достигает 15–20%.

Тщательный выбор условий приготовления порошков связан с тем, что в литературе отмечено влияние размера частиц порошка на кинетику отверждения.

Концентрация эпоксидных групп в исследуемых олигомерах изменяется от 1,07 до 0,58 моль/л. Количество отвердителя дициандиамида (1,5 вес. %) и гексаметилентетрамина (1,1 вес. %) было выбрано для всех опытов постоянным; их концентрации в эпоксидных композициях составляют 0,172 и 0,078 моль/л. Поскольку дициандиамид – четырехфункциональный реагент, концентрация NH-групп составляет 0,69 моль/л. Таким образом, в исследуемых композициях соотношение эпоксид: NH изменяется в широких пределах от 1,55 до 0,84.

Кинетику отверждения композиций и тепловой эффект реакции исследовали на микрокалориметре ДАК-1-1 при 70–130°. Истинную скорость тепловыделения определяли с учетом теплового запаздывания; постоянная прибора 2,5 мин.

Характеристика исходных эпоксидных олигомеров

Образец, №	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Э. ч. *, вес. %	f_n	T^o	$\frac{\Delta C_p}{\text{Дж}} \cdot \frac{\text{град}}{\text{г}}$	$\frac{\Delta C_p \cdot T_c}{\text{Дж}} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{г}}$
1	1535	2705	4,6	1,65	55	—	—
2	1441	2578	4,4	1,50	52	0,395	128
3	1540	2709	4,2	1,50	56	0,34	110
4	1389	2560	3,87	1,25	52	0,42	134
5	1231	2107	3,96	1,15	48	—	—
6	1212	2096	3,43	1,00	48	0,375	120
7	1256	2486	2,98	0,87	50	0,35	112
8	1373	2807	2,51	0,80	52	0,36	115

* Э. ч. — эпоксидное число.

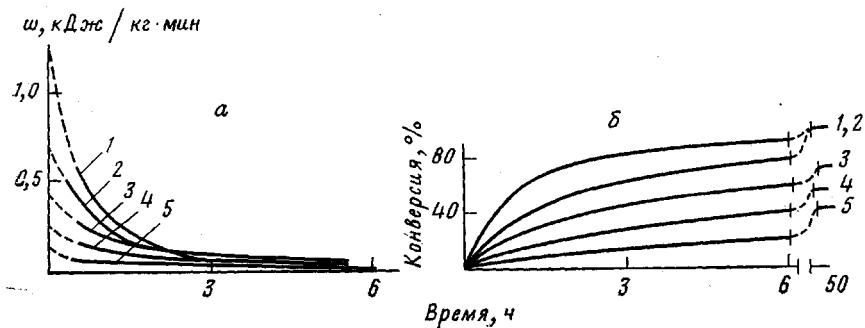


Рис. 1. Типичные кинетические кривые скорости тепловыделения w при отверждении эпоксидных композиций (а) и конверсии по эпоксидным группам (образец 7) (б): 1 – 130, 2 – 110, 3 – 90, 4 – 80, 5 – 70°

На рис. 1, а приведены типичные кинетические кривые скорости тепловыделения при отверждении эпоксидных композиций при температурах 70–130°.

По условиям проведения калориметрических измерений, связанным с конструкцией прибора, скорость тепловыделения удается измерить лишь спустя 30 мин после начала реакции. Как видно из рис. 1, а, скорость тепловыделения максимальна в самом начале, и теплота, выделившаяся за первые 30 мин, составляет значительную часть от полной теплоты отверждения. Возникает вопрос, каким образом следует учесть эту теплоту, т. е. каким образом следует экстраполировать скорость тепловыделения к началу реакции.

В соответствии с существующими представлениями о механизме нуклеофильного раскрытия эпоксидного кольца взаимодействие эпоксидных и аминогрупп (первичных и вторичных) протекает автокатализически (роль катализатора выполняют гидроксильные группы) и подчиняется уравнению третьего порядка [10, 11]. Введение гидроксилсодержащих соединений резко ускоряет эту реакцию, и при достаточно больших концентрациях гидроксилов скорость реакции максимальна с самого начала. При этом реакция подчиняется уравнению второго порядка. В данном случае каждая молекула эпоксидных олигомеров содержит 4–5 гидроксильных групп, так что концентрация гидроксилов в системе достаточно велика. В результате реакции эпоксидных и аминогрупп образуются новые гидроксильные группы, однако общая концентрация гидроксилов изменяется при этом незначительно. Таким образом, отверждение эпоксидных олигомеров под действием дициандиамида происходит при практическом постоянной концентрации гидроксилов, и скорость реакции также должна подчиняться уравнению второго порядка

$$w = - \frac{d[\mathcal{E}]}{dt} = k_1 [\mathcal{E}] [\text{NH}], \quad (1)$$

где $[\mathcal{E}]$, $[\text{NH}]$ — текущие концентрации эпоксидных и аминогрупп. Для случая, когда начальные концентрации эпоксидных и аминогрупп равны (композиция 7), решение уравнения (1) имеет вид

$$w = \frac{k_1 [\mathcal{E}]_0^2}{(1 + k_1 [\mathcal{E}]_0 t)^2}, \quad (2)$$

анаморфоза которого в координатах $1/\sqrt{w} - t$ приведена на рис. 2. Как видно, начальный участок кривой скорости тепловыделения при температурах отверждения от 70 до 130° удовлетворительно спрямляется в этих координатах в течение 30–120 мин. Начальную скорость отверждения w_0

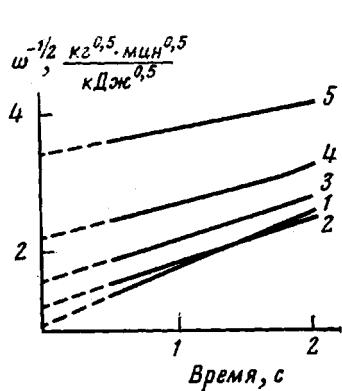


Рис. 2

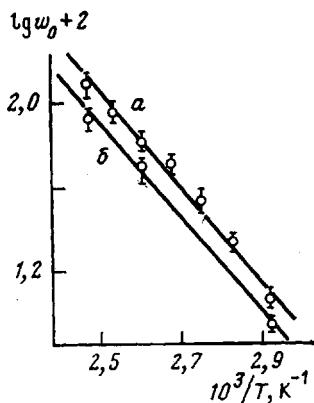


Рис. 3

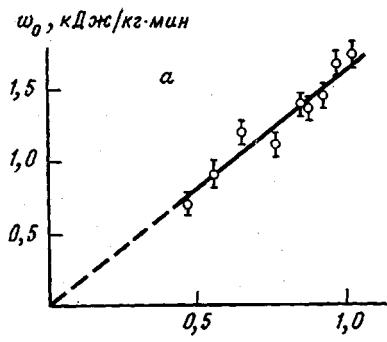


Рис. 4

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых скорости тепловыделения при отверждении эпоксидной композиции 7 в координатах $w^{-1/2}$ – время: 1 – 130, 2 – 110, 3 – 90, 4 – 80, 5 – 70°

Рис. 3. Зависимость начальной скорости отверждения в координатах Аррениуса для композиции эпоксидная смола 7 + дициандиамид + гексаметилентетрамин без наполнителя (а) и в присутствии 25% наполнителя (б)

Рис. 4. Зависимость начальной скорости тепловыделения w_0 (а) и теплового эффекта отверждения (б) от начальной концентрации эпоксидных групп при 120°

определяли путем экстраполяции прямых к начальному моменту времени ($t=0$).

Линейная анаморфоза уравнения (1) для нестехиометрического соотношения эпоксидных и аминогрупп (которую мы не приводим ввиду громоздкости выражения) может быть представлена в тех же координатах $1/Vw - t$ лишь при небольших глубинах превращения. Такое представление возможно до глубин превращения, которые определяются параметром $([\mathcal{E}]_0 - [\text{NH}]_0)^2 / [\mathcal{E}][\text{NH}] \leq 1$, и для данных систем представление справедливо вплоть до 50%-ной конверсии эпоксидных групп даже для композиции 1, где величина $([\mathcal{E}]_0 - [\text{NH}]_0)$ максимальна. Следует подчеркнуть, что вся кинетическая кривая тепловыделения не спрямляется в координатах второго порядка: отклонения от линейной зависимости наблюдаются при глубинах превращения, больших 50–70%.

На рис. 3, а приведена зависимость w_0 , полученной экстраполяцией по закону второго порядка, от температуры в координатах Аррениуса; энер-

гия активации реакции эпоксид + NH-группа составляет 49,9 кДж/моль, что хорошо совпадает с литературными данными, полученными различными методами как на модельных соединениях, так и на алифатических [12] и ароматических аминах [13, 14]. Это значение, однако, несколько отличается от полученных ранее данных для системы эпоксидные олигомеры + + дициандиамид, где было установлено, что энергия активации изменяется в интервале 50–100 кДж/моль в зависимости от размера частиц [15, 16]. Мы не обнаружили влияния размера частиц на кинетические характеристики процесса. Кроме того, введение наполнителей (~25 вес.% TiO₂, BaSO₄ и технического углерода), имеющих размеры от 10 до 200 мкм, также практически не влияет на кинетические параметры отверждения (рис. 3, б). Определенное из рис. 3 значение предэкспонента бимолекулярной константы скорости реакции взаимодействия эпоксидных и аминогрупп ($6,1 \cdot 10^2$ кг/моль·с) хорошо совпадает с полученным ранее значением [13, 14]. Низкое значение предэкспонент указывает также на сложный механизм реакции [13].

На рис. 4, а приведена зависимость w_0 при 120° от начальной концентрации эпоксидных групп в композициях на основе олигомеров 1–8. Как и следовало ожидать, w_0 прямо пропорциональна начальной концентрации эпоксидных групп в системе.

Полная площадь под кинетическими кривыми тепловыделения определяет тепловой эффект реакции. Величина теплового эффекта реакции отверждения прямо пропорциональна содержанию эпоксидных групп (рис. 4, б), и при температурах выше 110° тепловой эффект составляет 101 кДж/моль. Это значение хорошо совпадает с изменением энталпии при раскрытии эпоксидного цикла аминами [14].

По площади под кривыми тепловыделения была рассчитана глубина превращения эпоксидных групп по ходу процесса при различных температурах. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, б, предельная глубина превращения по эпоксидным группам зависит от температуры и составляет 100% при температурах отверждения выше 110°; например, для композиции 7 предельная конверсия составляет 97, 77, 57 и 44% при 100, 90, 80 и 70° соответственно. Ограничение конверсии эпоксидных групп при температурах ниже 100° связано с переходом системы в стеклообразное состояние и тем самым с диффузионными затруднениями (величины T_c эпоксидных систем 1–8, отверженных до 100%-ной конверсии по эпоксидным группам, составляют 90–100°).

Независимыми калориметрическими измерениями было показано, что при температурах вплоть до 130° дициандиамид не претерпевает никаких изменений. Кроме того, предварительный анализ показал, что физико-механические свойства отверженных олигомеров одни и те же при следующих режимах отверждения: 120° – 10–12 ч и 200° – 15 мин. На основании этих данных мы считаем, что дициандиамид в данных условиях выступает как четырехфункциональный отвердитель.

Глубину превращения эпоксидных групп контролировали независимо методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре «Digilab FTS-15C» по изменению интенсивности полосы 917 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям групп С—О эпоксидного кольца. Полоса 917 см⁻¹ практически полностью исчезает после отверждения при 120° в течение 10–12 ч. (рис. 5). Для систем 1–6 начальная концентрация эпоксидных групп выше концентрации аминогрупп, однако реакция идет до 100%-ной конверсии эпоксидных групп. Мы считаем, что эпоксидные группы расходуются как в реакции с аминогруппами дициандиамида, так и по другим каналам. Одним из таких каналов реакции является взаимодействие с гидроксильными группами олигомеров [17–19]. Эта реакция приводит к дополнительному сшиванию системы.

Как уже было отмечено, начальные стадии отверждения удовлетворительно спрямляются в координатах второго порядка, что связано с реакциями эпоксид + NH-группа. На глубоких стадиях реакции расход эпоксидных групп подчиняется уравнению первого порядка (при глубине превращения 70–95%). Таким образом, отверждение эпоксидных олигомеров

Рис. 5. Фрагмент ИК-спектра эпоксидной композиции 1 до (1) и после отверждения при 120° в течение 10–12 ч (2)

Рис. 6. Анаморфозы кинетических кривых скорости тепловыделения в координатах $w/[Э] - [\Э]$. Композиция 5: 1 – 120, 2 – 110, 3 – 100°; композиция 7: 4 – 90, 5 – 80, 6 – 70°

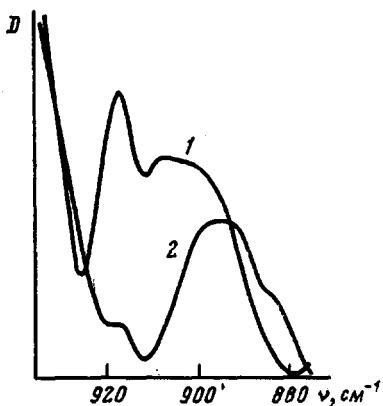


Рис. 5

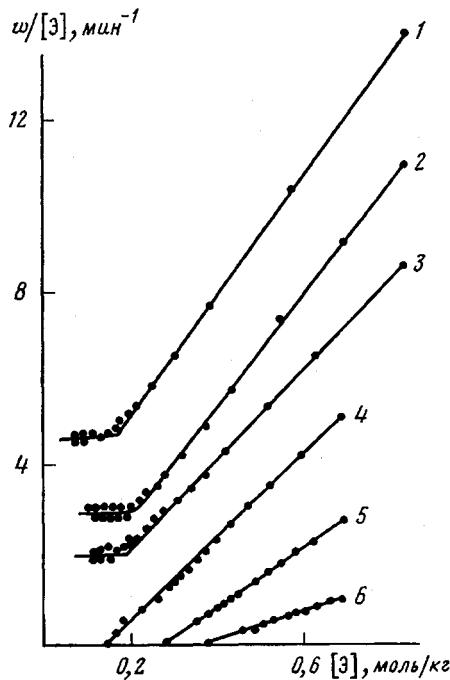


Рис. 6

под действием дициандиамида в присутствии гексаметилентетрамина проходит по сложному механизму, включающему обе реакции (эпоксид + NH -группа и эпоксид + гидроксил). Для скорости расхода эпоксидных групп вместо уравнения (1) следует записать следующее уравнение:

$$w = -\frac{d[\Э]}{dt} = k_1[\Э][\text{NH}] + k_2[\Э], \quad (3)$$

где первый член соответствует расходу функциональных групп по второму порядку, а второй член – по первому порядку за счет реакции эпоксид + гидроксил. Первая реакция преобладает в начале процесса, а вторая на глубоких стадиях.

Следует заметить, что дициандиамид, взятый в отдельности, вызывает отверждение эпоксидных олигомеров, однако реакция идет медленно. Добавка 1,1 вес.% гексаметилентетрамина приводит к резкому увеличению скорости отверждения (в ~ 8 –10 раз).

Значения эффективных констант скорости k_1 и k_2 в уравнении (3) зависят как от концентрации гидроксильных групп, так и от концентрации аминов. Однако вид этих зависимостей в настоящее время мы не знаем.

В уравнении (3) присутствуют квадратный и линейный члены расхода эпоксидных групп. Такая зависимость скорости процесса дает возможность раздельно определить вклады этих реакций.

На рис. 6 приведены анаморфозы кинетических кривых расхода эпоксидных групп в соответствии с уравнением (3) в координатах $w/[Э] - [\Э]$ для систем на основе олигомеров 5 и 7. Как видно из рис. 6, вид линейных анаморфоз зависит от температуры проведения реакции. При температурах выше T_c реакция протекает в кинетической области. В этом случае анаморфозы состоят из двух участков: при достаточно больших концентрациях эпоксидных групп их расход протекает по реакции эпоксид + амин и эпоксид + гидроксил (рис. 6, правая ветвь анаморфозы); при низких концентрациях эпоксидных групп преобладает реакция эпоксид + гидроксил (левая ветвь анаморфозы). При этом перегиб наблюдается при концентрации эпоксидных групп, близкой к величине избытка эпоксидных групп над аминогруппами (для системы на основе олигомера 5 ($[\Э]_0$) –

$-[NH]_0 = 0,16$ моль/кг)). При $70-90^\circ$ аноморфозы отсекают отрезки на оси ординат. Это связано с тем, что реакция не идет до полной конверсии за счет диффузионных ограничений ниже T_c .

По величинам предельных значений $w/[\mathcal{E}]$ при $[\mathcal{E}] \rightarrow 0$ (рис. 6, аноморфозы 1-3) была рассчитана энергия активации реакции эпоксид + гидроксил, которая оказалась равной 54 ± 8 кДж/моль, что хорошо совпадает с литературными данными [5].

Оказалось, что энергии активации реакций эпоксид + NH-группа и эпоксид + гидроксильная группа близки между собой; это означает, что соотношение скоростей этих реакций слабо зависит от температуры и для данных систем соотношение начальных скоростей отверждения равно 3 : 1.

Аналогичные результаты были получены для систем на основе других олигомеров.

Эта ситуация существенно отличается от отверждения ароматических диэпоксидов ароматическими диаминалами: для этих систем было установлено, что первичная реакция эпоксид + NH-группа протекает существенно быстрее, чем вторичная эпоксид + гидроксил, так что первичная и вторичная реакции протекают в различных температурных интервалах [5]. Мы полагаем, что столь существенное увеличение скорости реакции эпоксид + гидроксил связано с большей основностью гексаметилентетрамина по сравнению с ароматическими аминами.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что отвержение эпоксидных олигомеров дициандиамидом в присутствии гексаметилентетрамина при температурах выше температуры стеклования происходит за счет параллельно протекающих реакций эпоксидных групп с NH-группами дициандиамида и OH-группами олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saunders T. F., Levy M. F., Serino J. F. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 7, p. 1609.
2. Eyrer P. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 12, p. 3067.
3. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А., Самойленко Л. М., Кафышева Р. В. В кн.: Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе. Донецк: УкрНИИпластмасс, 1975, с. 52.
4. Николаев А. Ф., Каркозов В. Г., Воробьев О. Л., Тризно М. С., Виноградов М. В. Пластмассы, 1976, № 9, с. 23.
5. Кнунианц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1993.
6. Morgan R. J., Mones E. T. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 231.
7. Крылова Л. П., Шемякина Г. И., Подосиновикова О. И. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1966, № 1, с. 80.
8. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
9. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
10. Smith J. T. Polymer, 1961, v. 2, № 1, p. 95.
11. Владимиров Л. В., Артеменко С. А., Иванов В. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 225.
12. Jenkins R., Karre L. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 2, p. 303.
13. Acitelli M. A., Prime R. B., Sacher E. Polymer, 1971, v. 12, № 5, p. 335.
14. Арутюнян Х. А., Дастан С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 284.
15. Sacher E. Polymer, 1973, v. 14, № 3, p. 91.
16. Olcese T., Spelta O., Vargin S. J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1975, № 53, p. 113.
17. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.
18. Анискина Т. А., Смирнов Ю. Н., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2528.
19. Gupta A., Cismecioglu M., Coulter D., Liang R. H., Vavronian A., Tsay F. D., Moacanin J. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 3, p. 1011.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.II.1984