

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVIII

1986

№ 7

УДК 541(64+127):532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ВЗАИМОДИФУЗИИ КОМПОНЕНТОВ

Наконечный В. П., Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.

На модельных системах исследована кинетика процесса отверждения эпоксидных композиций в условиях взаимодифузии реагентов. Получена зависимость начальной скорости тепловыделения от толщины слоя компонентов связующего, на основании чего был определен коэффициент взаимодиффузии как функция глубины превращения. Сформулирована математическая модель процесса, проведен численный расчет и получен профиль глубин превращения в процессе реакции.

Одним из перспективных методов получения композиционных материалов на основе препаровой технологии является метод раздельного нанесения компонентов связующего на армирующий материал [1, 2].

Он состоит в том, что компоненты связующего наносят раздельно на армирующие элементы и хранят их в таком состоянии, затем собирают в пакет так, чтобы выдерживалось стехиометрическое соотношение компонентов, и перерабатывают прессованием или намоткой.

Качество получаемого при этом композита в значительной мере определяется смешением компонентов реакционной системы, которое осуществляется за счет взаимодифузии компонентов на фоне одновременно протекающей реакции отверждения.

Кинетика и механизм взаимодействия эпоксидных связующих с аминными отвердителями достаточно хорошо изучены [3–9], однако имеется лишь одна работа [10], где с помощью метода оптической интерферометрии изучалась кинетика отверждения в условиях взаимодифузии компонентов эпоксидных связующих. Было показано, что на первых стадиях взаимодействия происходит расширение области взаимодействия до определенного момента, после которого скорость движения промежуточной области резко замедляется. Константа диффузии, измеренная в работе, в начале процесса имеет значение $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, и с глубиной химического превращения уменьшается до $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$.

Цель настоящей работы – исследование на модельных системах кинетики процесса отверждения эпоксидных композиций в условиях взаимодифузии реагентов. Такое исследование необходимо для выяснения пределов применимости метода раздельного нанесения компонентов. Это позволяет, с одной стороны, получить ответ о возможном диапазоне толщин армирующих элементов, которые могут использоваться в этом методе, с другой стороны, наметить рациональный подход к выбору компонентов связующего.

Для проведения указанных исследований была разработана специальная калориметрическая методика проведения эксперимента, смысл которой заключался в исследованиях кинетики процесса отверждения эпоксидных систем, расположенных в исследуемой ячейке в виде двух слоев с четкой границей между слоями, толщину которых могли варьировать в широких пределах. В качестве аминного компонента брали анилин, а в качестве эпоксидного компонента использовали эпоксидные соединения с различной функциональностью.

Фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) очищали по методике [11], 4,4-диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ЭД-20) – вакуумной перегонкой 160° (5 мм рт. ст., $d^{20}=1,1681 \text{ г}/\text{см}^3$; эпоксидное число 25%), 4,4-тетраглицидиловый эфир диаминодихлорди-

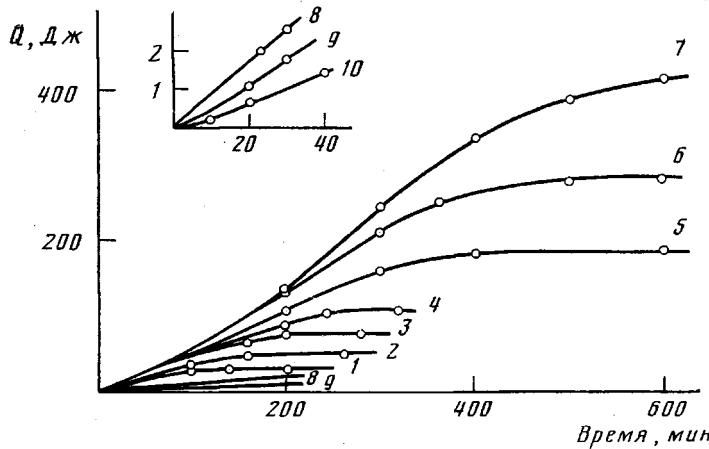


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения в процессе взаимодиффузии ФГЭ и анилина при 90°. а: $[ФГЭ] \cdot 10^3 = 0,368$ (1); 0,487 (2); 0,862 (3); 1,264 (4); 2,140 (5); 3,786 (6); 6,158 (7); 0,042 (8); 0,071 (9) и 0,148 молей (10). [анилин] $\cdot 10^3 = 0,603$ (1); 0,66 (2); 1,421 (3); 2,133 (4); 3,630 (5); 5,552 (6); 10,710 (7); 0,126 (8); 0,051 (9) и 0,365 молей (10)

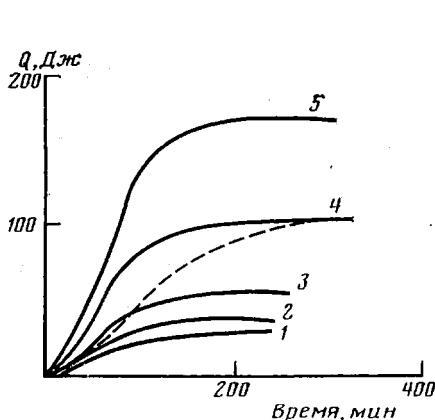


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения в системе ФГЭ – анилин в смесевом варианте при 90°. $[ФГЭ] \cdot 10^3 = 0,366$ (1); 0,487 (2); 0,700 (3); 1,272 (4) и 2,157 молей (5); $[анилин] \cdot 10^3 = 0,593$ (1); 0,68 (2); 1,203 (3); 2,135 (4) и 3,636 молей (5). Штриховой линией показан раздельный вариант

Рис. 3. Зависимость начальной скорости тепловыделения от толщины слоя эпоксидного соединения в процессе взаимодиффузии компонентов ФГЭ – анилин (1), ЭД-20 – анилин (2) и ЭХД – анилин (3)

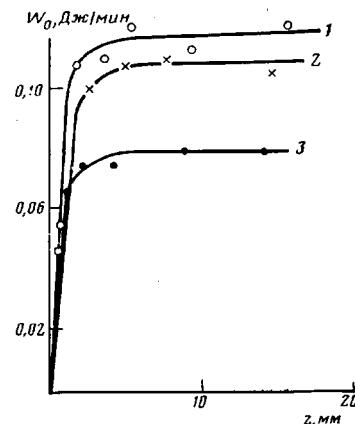


Рис. 3

фенилметана (ЭХД) – откачкой в вакууме с подогревом при 90° ($d^{20} = 1,2793$ г/см³; эпоксидное число – 27,2%), анилин – по методике [11].

Опыты проводили на микрокалориметре ДАК-1-4 [12], в изотермическом режиме при температурах 70–120°. В стеклянную ампулу загружали вначале эпоксидное соединение, затем осторожно прикалывали анилин так, чтобы получилась четкая граница раздела фаз. Слои компонентов по толщине были одинаковы и варьировались от 0,3 до 28 мм.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые общего суммарного тепловыделения в системе ФГЭ – анилин в зависимости от толщины слоя компонентов в раздельном и смесевом вариантах. Обращает на себя внимание, что все кривые на начальном участке рис. 1 практически совпадают, исключая опыты, где толщина слоя была очень мала 0,1–0,3 мм (кривые 8–10), последние по кинетической характеристике приближаются к смесевому варианту. Кроме того, как и следовало ожидать, с увеличением толщины слоя предельное количество выделенного тепла возрастает. Аналогичная картина наблюдается при исследовании систем ЭД-20 – анилин, ЭХД – анилин. При одинаковой толщине слоев значение предельной глу-

бины превращения тем больше, чем ниже функциональность эпоксидной смолы. С увеличением толщины слоя начальная скорость тепловыделения сначала возрастает, затем выходит на предел для всех исследуемых систем (рис. 3).

Это объясняется существованием «диффузионной зоны», в пределах которой успевает произойти перемешивание компонентов. Поэтому в образцах малой толщины, когда размер диффузионной области больше толщины образца, реакция развивается аналогично смесевому варианту, т. е. начальная скорость тепловыделения растет с увеличением количества вещества, или L (толщины слоя), участвующего в реакции. Скорость тепловыделения достигает своего максимального значения в образцах с размерами, равными размеру диффузионной зоны. Из рис. 3 видно, что увеличение функциональности эпоксидной смолы приводит как к уменьшению диффузионной зоны, так и к уменьшению предельного значения начальной скорости тепловыделения. Размер диффузионной зоны для систем анилин – ФГЭ, ЭД-20, ЭХД равен 2; 1,4 и 0,8 мм соответственно. Очевидно, это связано с уменьшением молекулярной подвижности в ряду ФГЭ > ЭД-20 > ЭХД.

На основании этих экспериментальных данных можно оценить величину константы взаимодиффузии в начальный момент времени.

$$D \approx L^2/\tau$$

Из рис. 1 следует, что в зависимости от функциональности эпоксидного компонента и толщины образца предельные значения глубины превращения α_∞ существенно различаются. Так, в системе анилин – ФГЭ близкие к единице значения глубины превращения достигаются даже для достаточно толстых образцов ($L=20$ мм), что указывает на то, что в этой системе продукты реакции практически не ограничивают диффузионную способность компонентов. В системах анилин – ЭД-20, ЭХД близкая к единице глубина превращения достигается в образцах толщиной меньше 1,5 мм.

Для системы ФГЭ – анилин измерена энергия активации процесса отверждения в раздельном варианте. Она составляет 36 кДж/моль. Низкая величина энергии активации в случае раздельного варианта по сравнению со смесевым (55 кДж/моль) указывает на определяющую роль процесса взаимодиффузии компонентов.

Из проведенных выше экспериментальных данных качественно видны особенности протекания химической реакции в условиях раздельного варианта и влияние функциональности исходных реагентов. Эти данные позволили оценить коэффициент взаимодиффузии в начале реакции. Большой практический интерес представляет определение коэффициента взаимодиффузии как функции глубины превращения. Значение этой зависимости позволит определить профиль глубины превращения по толщине слоя, что важно для выбора толщины армирующего материала при получении препрегов методом раздельного нанесения компонентов.

Для решения этой задачи были проведены эксперименты, моделирующие движение исходного компонента в средах с разной глубиной превращения. С этой целью проводили форконденсацию анилина и ЭХД при варьировании концентрации анилина, чтобы глубина превращения по эпоксидным группам составляла от 0 до 1.

Рассматривали задачу для бинарной системы. На самом деле система представляет собой многокомпонентную смесь молекул полимера различной длины. Однако подвижность молекул с увеличением молекулярной массы резко падает и в первом приближении можно считать подвижными лишь молекулы исходных олигомеров. Такое допущение позволяет оценить снизу структурную неоднородность продукта в зависимости от толщины слоя каждого из компонентов.

Коэффициент взаимной диффузии зависит также от соотношения концентраций компонентов [13]. Однако, как показывает анализ литературных данных, эта зависимость не выходит за пределы одного порядка.

В ходе отверждения матрицы коэффициент диффузии меняется на несколько порядков [14], поэтому зависимость коэффициента диффузии D от соотношения концентрации компонентов можно в первом приближении не учитывать. Для малых времен, когда изменением величины коэффициента диффузии D в пространстве можно пренебречь, кинетические уравнения имеют вид в области с избытком эпоксидного олигомера

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} - k_1 [A]^2 [\varTheta]_0 - k_2 [C]_0 [\varTheta]_0 [A]; \quad [\varTheta] = [\varTheta]_0 \quad (1)$$

$$[C] = [C]_0$$

в области с избытком амина

$$\frac{\partial \varTheta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\varTheta]}{\partial x^2} - k_1 [A]^2 [\varTheta] - k_2 [C] [\varTheta] [A]_0; \quad [A] = [A]_0,$$

где $[A]_0$, $[C]_0$, $[\varTheta]_0$ – исходные концентрации амина, гидроксильных, эпоксидных групп соответственно; $[A]$ – концентрация амина в слое эпоксидного соединения; $[\varTheta]$ – концентрация эпоксидного соединения в слое амина; k_1 – некаталитическая константа скорости реакции; k_2 – катализитическая константа скорости реакции; x – координата, в направлении которой происходит перераспределение.

Пренебрегая членом $k_1 [A]^2 [\varTheta]$ вследствие малой величины в слое эпоксидного соединения и $k_1 [C] [\varTheta] [A]_0$ в слое амина из-за малой величины $[\varTheta]$ и $[C]$, получаем

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} - k_1' [A], \quad \frac{\partial [\varTheta]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\varTheta]}{\partial x^2} - k_2' [\varTheta], \quad (2)$$

где $k_1' = k_2 [C]_0 [\varTheta]_0$; $k_2' = k_1 [A]_0^2$.

Начальные условия: $[A] = [A]_0$, $x > 0$; $[\varTheta] = [\varTheta]_0$, $x < 0$

Границные условия: $[A] = [A]_0$, $x = 0$; $[\varTheta] = [\varTheta]_0$, $x = 0$.

Оба уравнения имеют одинаковый вид, что позволяет решать их независимо. Решение сводится к уравнению с приведенными ниже начальными и граничными условиями

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - kU \quad (3)$$

$$\text{при } t=0, U = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < x \leq l \\ [C]_0 & \text{при } -l < x < 0 \end{cases}$$

$$\text{при } t \neq 0, U = 0 \quad \text{при } x = l.$$

Решение уравнения (3) имеет вид

$$U = \frac{2[C]_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cos p_n x - \sin p_n x}{2n+1} \cdot \frac{k + p_n^2 D \exp\{-(k + p_n^2 D)t\}}{k + p_n^2 D}, \quad (4)$$

$$\text{где } p_n = \frac{2n+1}{4} \cdot \frac{\pi}{l}.$$

Обычно полагают, что для олигомеров $D \approx 10^{-4}$ см²/с; величина диффузионного слоя, как следует из экспериментальных данных, ~ 1 мм. Таким образом, за времена порядка l^2/D , т. е. 10^2 с, решение (4) принимает стационарное значение

$$U = \frac{2[C]_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cos p_n x - \sin p_n x}{2n+1} \cdot \frac{k}{k + p_n^2 D} \quad (5)$$

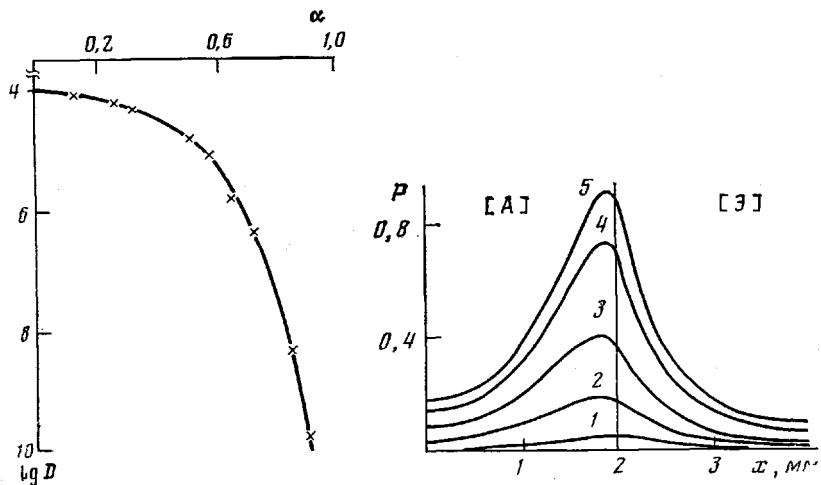


Рис. 4. Зависимость коэффициента взаимодиффузии $\text{см}^2/\text{с}$ от глубины превращения

Рис. 5. Расчетная зависимость P для разных моментов времени: 1 – 50, 2 – 150, 3 – 250, 4 – 350, 5 – 450 мин

и выражение для начальной (точнее стационарной) скорости реакции имеет вид

$$W_0 = kU = \begin{cases} \frac{1}{2} k [C]_0, & \text{если } k \gg \frac{\pi}{4} \cdot \frac{D}{l^2}, \text{ т. е. } l \text{ достаточно велика} \\ k [C]_0 \frac{kl^2}{D}, & \text{если } k \ll \frac{\pi}{4} \cdot \frac{D}{l^2}, \text{ т. е. } l \text{ – мала} \end{cases} \quad (6)$$

Выражение (6) достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты, представленные на рис. 3. Поскольку в величину начальной скорости вносят вклад оба процесса, и диффузии эпоксидного олигомера в слой амина, и диффузии анилина в эпоксидный слой, получим окончательно

$$W_0 = W_{10} + W_{20} = l^2 \left(\frac{(k_1 [C]_0 [\mathcal{E}]_0)^2 A_0}{D_A} + \frac{(k_1 [A]_0)^2 [\mathcal{E}]_0}{D_{\mathcal{E}}} \right) \quad (7)$$

Если принять, что $D_A \approx D_{\mathcal{E}} \approx D$ – коэффициенту взаимодиффузии, то по экспериментальным данным можно построить зависимость D от глубины превращения, такая зависимость приведена на рис. 4. Видно, что коэффициент диффузии до глубин превращения $\sim 0,6$ меняется слабо, затем резко падает.

Знание зависимости коэффициента взаимодиффузии в каждой точке образца позволяет не только характеризовать интенсивность процесса диффузии, но и в целом описать процесс отверждения связующего. С этой целью была разработана математическая модель, с помощью которой можно оценить профиль глубин превращения «снизу».

За параметр, характеризующий структуру полимера, была принята величина $P(x, t)$, равная концентрации гидроксильных групп в данной точке в данный момент времени, отнесенной к ее максимальному значению при $\alpha=1$ в смесевом варианте при стехиометрическом соотношении компонентов, т. е. это по существу доля фактически прореагировавших эпоксидных групп от их возможного максимального значения, если бы произошло полное перемешивание компонентов. Ясно, что значение P позволяет соотнести структуру полимера в каждой точке к структуре, которая получалась бы в смесевом варианте.

Для системы анилин – ЭХД расчетная зависимость этого параметра для разных моментов времени приведена на рис. 5. Как и следовало ожидать, согласно расчету, полимер с наиболее плотной структурой, т. е. с максимальным значением P , образуется вблизи начальной границы раздела компонентов.

Толщина слоя, в котором параметр структуры P лежит в пределах от 0,8 до 0,9, составляет $\approx 0,5$ мм.

Это означает, что для достижения $P \sim 0,8 - 0,9$ толщина армирующего наполнителя (жгута, ткани) не должна превышать 0,25 мм.

Следует еще раз подчеркнуть, что это — оценка снизу. Кроме того, необходимо учитывать, что в данных экспериментах использовался бифункциональный реагент амин — анилин, тогда как в реальных системах обычно используются тетрафункциональные реагенты — диамины. Поэтому найденная величина должна рассматриваться лишь как сугубо ориентировочная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А. Препреги, премиксы и технология их получения. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным материалам. Ташкент: ТашПИ, 1983, с. 16.
2. Нагусов В. И., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Розенберг Б. А., Смирнов Ю. Н., Иванова Н. В., Ениколопов Н. С. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным материалам. Ташкент: ТашПИ, 1983, с. 15.
3. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 832.
4. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 5, с. 1128.
5. Rozenberg B. A., Jenikolopian N. S. Polymery tworzywa wielkoczasteczowe, 1980, v. 25, № 6/7, p. 215.
6. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные материалы. Киев: Наук. думка, 1975, с. 39.
7. Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, с. 524.
8. Маркевич М. А., Каравайко Л. А., Вялимяэ Т. К., Хейнмаа И. А., Липпман Э. Т., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 4, с. 939.
9. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 708.
10. Шубин Н. Е., Тойманов А. М., Чалых А. Е., Тростянская Е. Б. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига: Риж. политехн. ин-т, 1977, с. 94.
11. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2298.
12. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982, с. 470.
14. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 402.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
8.XI.1984

STUDY OF KINETICS OF CURING PROCESS OF EPOXIDE BINDERS IN CONDITIONS OF MUTUAL DIFFUSION OF COMPONENTS

Nakonechnyi V. P., Red'kina N. K., Dzhavadyan E. A.,
Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

Summary

The kinetics of curing of epoxide compositions in conditions of mutual diffusion of reagents has been studied for model systems. The dependence of the initial rate of heat release on the thickness of the layer of binder components was obtained and the coefficient of mutual diffusion as a function of the degree of conversion was determined. The mathematical model of the process was derived, the numerical calculations were made and the profile of conversions in the course of the reaction was obtained.