

УДК 541.64:532.135:547.553.1

© 1989 С. Г. Куличихин, Л. Г. Нечитайло, И. Г. Герасимов,  
В. А. Кожина, Ю. С. Зайцев, Е. П. Яровая

**РЕОКИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С АРОМАТИЧЕСКИМ  
ДИАМИНОМ**

Изучены основные реокинетические закономерности отверждения низкомолекулярных эпоксидиановых олигомеров 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном на стадии гелеобразования в диапазоне температур 120–150°. Формированию макрогеля предшествует микрогелеобразование, которое определяет реокинетику отверждения. Найдено соотношение между константой скорости кинетически контролируемой реакции и временем гелеобразования.

Процесс отверждения реакционноспособных олигомеров можно разделить на две стадии, первую из которых называют стадией гелеобразования. Отличительная черта этого этапа отверждения — сохранение реакционной системой текучести, а достижение гель-точки  $t^*$  характеризуется положением релаксационного перехода отверждающейся системы из вязкотекущего в высокоэластическое или стеклообразное состояние [1]. Физико-химические закономерности гелеобразования во многом определяют как свойства конечных изделий, так и технологическое оформление процесса отверждения [2]. Для исследования гелеобразования широко используют реологические методы, позволяющие регистрировать положение точки гелеобразования (которая является важным кинетическим и технологическим параметром) и судить о кинетике изменения свойств материала на начальной стадии отверждения [3, 4].

Цель настоящей работы — выяснение реокинетических закономерностей гелеобразования при отверждении эпоксидных олигомеров на примере реакции эпоксидиановых олигомеров с первичным ароматическим диамином.

Использовали образцы эпоксидиановых олигомеров марок ЭД-22, ЭД-16, ЭД-8 (охарактеризованные в работе [5]), и ЭД-7 с содержанием эпоксидных и гидроксильных групп 6,0 и 5,7 вес.% соответственно и  $M_w=1720$ ; 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (ДХ) квалификации ч., дополнительно очищенный перекристаллизацией из гексана. Растворителями служили ДБФ и ТГФ квалификации ч., дополнительно очищенные перегонкой, ДМСО квалификации х. ч.

Реакции проводили при эквифункциональном соотношении реагентов в интервале  $(120-150)\pm0,5^\circ$  до степени превращения по эпоксидным группам  $\alpha\leq 0,8$  в стеклянных пробирках ротационных вискозиметров «Реотест 2» и ПИРСП 1М. Контроль за ходом реакции осуществляли методами потенциометрии, вискозиметрии, визуальным (определение времени гелеобразования на полимеризационной плите), оптической микроскопии и ГПХ.

Вязкость  $\eta$  измеряли в диапазоне скорости сдвига  $\dot{\gamma}=(10^{-2}-5 \cdot 10^3)$  с<sup>-1</sup>. При каждой степени превращения  $\alpha$  в изученном диапазоне  $\dot{\gamma}$  вязкость не зависела от скорости сдвига. До момента обрыва нитей влияние деформирования реакционной массы на кинетику реакций не обнаружено.

Реакционные смеси, периодически отобранные по ходу реакции в количестве ~0,05 г, растворяли при комнатной температуре в ДМСО (~1 мл) в течение ~24 ч и затем фотографировали их изображение в оптическом микроскопе «Neophot 21»

Хроматографический анализ реакционных смесей осуществляли с помощью хроматографа «Waters» модели 150-C с пятью последовательно включенными  $\mu$ -стирогелевыми колонками пористостью 100, 500,  $10^3$  и  $10^5$  Å при 30°. Детектором служил диффузионный рефрактометр, элюентом — ТГФ, который подавали со скоростью 1 мл/мин. Пробу вводили в виде 0,2%-ного раствора в ТГФ. Из хроматограмм рассчитывали весовую долю золь-фракции  $W_s$  по методике [6] с использованием ли-

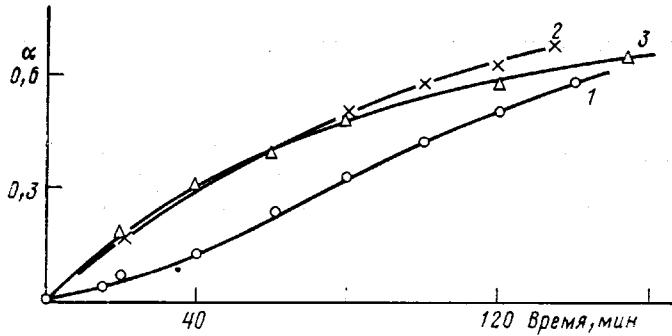
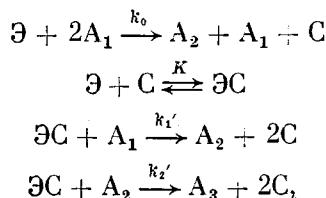


Рис. 1. Кинетические кривые расходования эпоксидных групп при отверждении ЭД-22 (1), ЭД-16 (2) и ЭД-8 (3) при 130°

нейной калибровочной зависимости между объемом удерживания и логарифмом ММ эпоксидановых олигомергомологов.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые расходования эпоксидных групп. Графическим дифференцированием экспериментальных кривых  $\alpha(t)$  ( $\alpha \leq 0,6$ ) получили зависимости  $\dot{\alpha}(\alpha)$ . В согласии с кинетической схемой реакции глицидиловых эфиров с первичными ароматическими аминами [7]



где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $C$  и  $\Theta$  — группы  $-\text{NH}_2$ ,  $\begin{array}{c} \text{—NH—} \\ \diagdown \\ \text{—OH} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  соответственно;

кривые  $\dot{\alpha}(\alpha)$  аппроксимируются уравнением

$$\frac{\dot{\alpha}}{(1-\alpha)^2} = k_1 + k_3 \left( \frac{[C]_0}{[\Theta]_0} + \alpha \right), \quad (1)$$

где  $[C]_0$ ,  $[\Theta]_0$  — концентрация гидроксильных и эпоксидных групп в исходных реакционных смесях;  $k_1$  и  $k_3$  — наблюдаемые константы скорости:  $k_1 = 0,5k_0[\Theta]^2$ ,  $k_3 = k_1'K[\Theta]^2$  (в предположении  $k_1' = k_2'$ ). Из линейных зависимостей  $[\dot{\alpha}/(1-\alpha)^2](\alpha)$  найдены значения  $k_2/[\Theta]^2$ ,  $k_2[C]_0/[\Theta]^3$ ,  $(k_1/[\Theta]^2 + k_2[C]_0/[\Theta]^3)$  (табл. 1). Видно, что параметр  $k_2/[\Theta]^2$  (т. е.  $k_1'K$ )

не зависит от природы олигомера, а значения  $k_2[C]_0/[\Theta]^3$  и  $(k_1/[\Theta]^2 + k_2[C]_0/[\Theta]^3)$  в пределах погрешности их определения совпадают. Это означает, что  $k_1 \ll k_2[C]_0/[\Theta]_0$  (т. е. при  $\alpha \rightarrow 0$  происходит раскрытие эпоксидного цикла, активированного преимущественно гидроксильными группами, присутствующими в исходной реакционной системе), и уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$\frac{\dot{\alpha}}{(1-\alpha)^2} = k_2([C]_0/[\Theta]_0 + \alpha) \quad (2)$$

В случае реакции ЭД-8+ДХ при 120 и 130° константа  $k_2$  слабо уменьшается с ростом  $\alpha$ . Поскольку эта аномалия устраняется разбавлением исходной реакционной смеси (табл. 1), наиболее вероятно, что она связана с диффузионными ограничениями.

Таблица 1

**Кинетические параметры реакции эпоксидиановых олигомеров с  
3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном в массе и растворе**

Отверждаемый олигомер	T°	Содержание ДБФ, вес. %	$\frac{k_2}{[\Theta]_0^2} \cdot 10^4$	$\frac{k_2[C]_0}{[\Theta]^3} \cdot 10^4$	$\frac{k_1}{[\Theta]_0^2} + \frac{k_2[C]_0}{[\Theta]^3} \cdot 10^4$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с
			л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с		
ЭД-22	120	0	2,1	0,15	0,12
	120	0	1,7	0,12	0,17
	120	10	1,5	0,11	0,16
	130	0	2,1	0,15	0,78
	140	0	4,4	0,31	0,77
	150	0	6,3	0,45	0,52
			<20		<30
ЭД-16	120	0	2,3	0,76	0,63
	120	0	3,4	1,1	0,60
	120	10	2,5	0,82	0,57
	120	30	1,3	0,43	0,64
	130	0	3,2	1,1	1,2
	140	0	6,3	2,1	1,3
	150	0	7,9	2,6	2,2
ЭД-8			<20		<30
	120	10	2,7	3,6	2,2
	120	30	2,6	3,5	2,1
	140	0	3,3	4,4	5,9
	150	0	5,0	6,6	8,6
			<40		<10

Типичные кривые изменения вязкости, содержания золь-фракции и  $\bar{M}_w$  по ходу отверждения приведены на рис. 2. Положение точки  $t'$  определяли как время потери реакционной системой текучести. Практически в этот момент происходит отрыв реакционной массы от рабочих поверхностей прибора, поскольку испытуемый материал становится неспособным к проявлению обратимых деформаций. Естественно, что момент срыва зависит от интенсивности деформирования. Поэтому определение гель-точки проводили при минимальной скорости сдвига  $\gamma=0$ . Стого говоря, для наиболее точной регистрации времени гелеобразования необходимо проводить эксперименты при нескольких скоростях сдвига с последующей экстраполяцией к  $\gamma=0$ .

В согласии со схемой, предложенной в работе [8], кинетические кривые изменения вязкости в логарифмических координатах могут быть аппроксимированы линейными участками, каждый из которых соответствует определенному этапу процесса гелеобразования. Как видно из рис. 2, на начальных этапах гелеобразования показатель степени зависимости  $\lg \eta / (\lg t)$  не превышает  $\sim 3,5$ , поскольку в поликонденсационных процессах временная зависимость вязкости адекватна зависимости вязкости от ММ [9, 10]. При идеально гомогенном протекании отверждения такой закон изменения вязкости должен был сохраняться до завершения гелеобразования, так как он выполняется при увеличении ММ полимеров до очень больших величин [11]. Как было показано в реокинетических исследованиях процессов линейной поликонденсации [9, 10], изменение вязкости реакционных систем до глубоких степеней превращения при отсутствии диффузионных ограничений подчиняется именно такому степенному закону. В реальном процессе отверждения в диапазоне  $t' \geq t \geq t_p$  происходит увеличение темпа нарастания вязкости и увеличение показателя степени до очень больших значений. Из рис. 2 видно, что  $t_p$  — время появления гель-фракции, при котором  $\bar{M}_w$  поликонденсата, остающегося в золь-фракции, достигает максимального значения. Для гелеобразования при  $t \geq t_p$  характерно появление в растворах реакционных смесей нерастворимых образований, микрофотография которых в момент времени  $t_p$  приве-

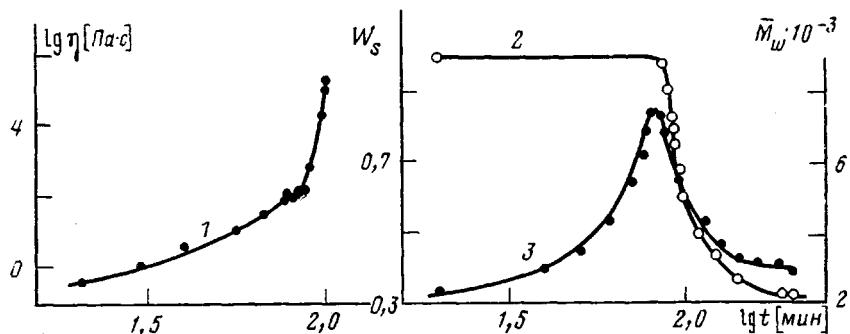


Рис. 2. Изменение  $\eta$  (1), содержания  $W_s$  (2) и  $\bar{M}_w$  (3) в процессе отверждения ЭД-7 при  $150^\circ$

дена на рис. 3. По всей вероятности, на этой стадии сетчатые структурные фрагменты поликонденсата достигают размеров коллоидных частиц и образуют микрогель.

Исходя из этого, неограниченный рост вязкости на завершающем этапе гелеобразования можно объяснить тем, что реакционная масса становится наполненной композицией, причем содержание наполнителя (микрогеля) увеличивается по ходу процесса.

Для описания кинетики изменения вязкости в окрестности гель-точки предложено следующее теоретическое выражение [12]:

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t^*)^{-a}, \quad (3)$$

где  $a$  — константа,  $\eta_0$  — вязкость исходной реакционной системы.

Типичные результаты обработки экспериментальных кривых в координатах уравнения (3) приведены на рис. 4. Видно, что в окрестности гель-точки  $t^*$  действительно наблюдается спрямление экспериментальных кривых, причем отклонение от линейности позволяет определить время  $t_p$  и соответствующую ему вязкость  $\eta_p$ . Рассчитанное на основании формулы (3) изменение вязкости дисперсионной среды  $\eta_0$ , являющейся функцией ММ золь-фракции, имеет экстремальный характер, причем положение максимума отвечает максимуму  $\bar{M}_w$  и появлению в реакционной системе гель-фракции. Значения величин  $t_p$ ,  $t^*$  показателя степени  $a$  для исследованных реакций приведены в табл. 2. Видно, что отношение  $t_p/t^*$  не зависит от температуры и составляет 0,91.

Из уравнения (2) следует, что положение гель-точки кинетически контролируемой реакции эпоксидианового олигомера с ароматическим диамином может быть описано следующим соотношением:

$$t^* = \theta/k_2, \quad (4)$$

где

$$\theta = \frac{[\Theta]_0}{[C]_0} \left[ \frac{[\Theta]_0}{[C]_0(1 + [\Theta]_0/[C]_0)^2} \ln \frac{1 + [\Theta]_0 \alpha^*/[C]_0}{1 - \alpha^*} + \right]$$

Таблица 2

Значения  $t_p$ ,  $t^*$  и параметра  $\alpha$  уравнения (3)

Отверждаемый олигомер	$T^\circ$	$t^*$ , мин	$t_p$ , мин	$\alpha$
ЭД-22	120	200	190	1,6
	130	150	140	1,4
	150	80	70	0,5
ЭД-8	120	220	200	0,5
	130	175	160	1,2
	150	90	80	1,2
ЭД-7	150	100	91	1,43

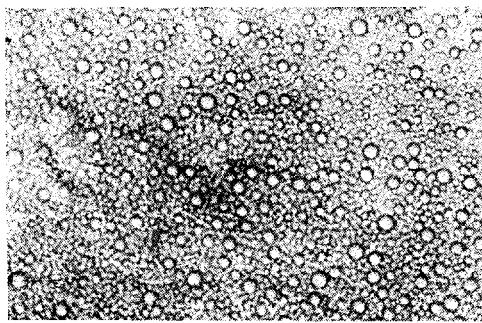


Рис. 3

Рис. 3. Микрофотография раствора реакционной смеси ЭЧ-8+ДХ после отверждения при 130° в течение 160 мин

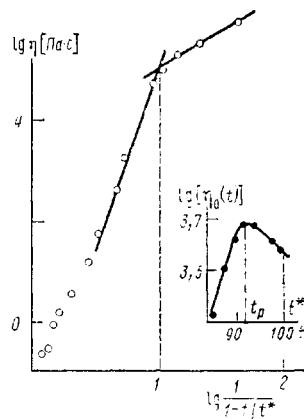


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость вязкости от времени в процессе отверждения ЭД-7 дпамином в координатах формулы (3)

$$+\frac{\alpha^*}{(1-\alpha^*)(1+[\varTheta]_0/[C]_0)} \quad (5)$$

Если  $\alpha^*$ , а следовательно и  $\theta$ , не зависят от температуры, то, согласно соотношению (4), время  $t^*$  пропорционально  $k_2^{-1}$ . Действительно, значения параметра  $\theta$  реакции ЭД-22+ДХ, рассчитанного по уравнениям (4) и (5), совпадают между собой.

	$T^\circ$	120	130	150
$\theta$ по уравнению (4)	3,2	2,9	4,7	
$\theta$ по уравнению (5)	3,9	4,3	4,9	

Среднее значение  $\theta$  составляет  $4,0 \pm 0,8$ .

Комбинирование формул (3) и (4) приводит к уравнению

$$\eta/\eta_0 = (1 - k_2 t/\theta)^{-\alpha}, \quad (6)$$

которое позволяет прогнозировать кинетику нарастания вязкости в кинетически контролируемой реакции эпоксидианового олигомера с ароматическим диамином в окрестности гель-точки при известных значениях  $\alpha$ ,  $k_2$ ,  $\theta$ ,  $\eta_0$ . Так, например, для реакции ЭД-22+ДХ уравнение (6) приобретает следующий вид:

$$\eta/\eta_0 = (1 - k_2 t/4,0)^{-1,2}$$

При условии

$$\lg(\eta_1/\eta_{01}) = \lg(\eta/\eta_0), \quad (7)$$

где  $\eta_1$  и  $\eta_{01}$  — вязкость при температуре приведения, рассчитан коэффициент трансформации  $\chi_\eta$  кривых  $\eta(t)$  и из температурных зависимостей  $\chi_\eta$  в аррениусовых координатах определена энергия активации  $E_\eta$ . Очевидно, что при условии (7) для реакций, описываемых уравнением (3), справедливы соотношения

$$t_1/t = t_1^*/t^* \text{ и } t_1/t = k_2/k_{21},$$

где  $t_1$ ,  $t_1^*$  и  $k_{21}$  — времена реакции и наблюдаемая константа скорости соответственно при температуре приведения. Следовательно, для изучаемой реакции величина  $E_\eta$  представляет собой энергию активации химического превращения. Это подтверждается сравнением значений энергии активации  $E_\eta$  с  $E_\alpha$  (в кДж/моль), рассчитанных из температурных зависимостей коэффициента трансформации кинетических кривых расходования эпоксидных групп ( $\alpha \leq 0,6$ ) для области 120–150°.  $E_\eta = 55 \pm 2$  для ЭД-22+ДХ и  $50 \pm 2$  для ЭД-16+ДХ, а  $E_\alpha = 55 \pm 4$  и  $51 \pm 1$  соответственно.

Таким образом, достижению точки гелеобразования  $t^*$ , т. е. формированию макрогеля, предшествует появление в растворе реакционной системы

в момент  $t_p$  нерастворимых образований (микрогелей). Область  $t_p-t^*$  характеризуется интенсивным ростом вязкости вследствие увеличения содержания микрогеля. Эти данные находятся в соответствии с результатами исследования реакции эпоксидианового олигомера с 4,4'-диаминодифенилметаном методами ГПХ [6] и со схемой микрогелевого механизма гелеобразования в эпоксиаминных системах, описанной в работе [13]. Дальнейшее изменение фазовой структуры в процессе формирования эпоксиаминных сеток в настоящей работе не рассматривали.

Таким образом, совокупность экспериментальных и имеющихся в литературе результатов показывает, что при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров с ароматическими диаминами сетчатый полимер формируется по микрогелевому механизму. Положение точки микрогелевобразования во многом определяет характер нарастания вязкости реакционной системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gillham J. K. // Polymer Engng Sci. 1979, V. 19, № 4, P. 319.
2. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Кожина В. А., Егорова Н. В., Чернов Ю. П., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., 1987. С. 9.
3. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.
4. Macosko C. W. // Brit. Polymer J. 1985, V. 17, № 2, P. 239.
5. Нечитайло Л. Г., Герасимов И. Г., Палий А. И., Резникова М. З., Калинкин А. С., Зайцев Ю. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987, Т. 46, № 2, С. 236.
6. Tighzert H. L., Philibert T., Chabert B., Nemoz G. // Bull. Scient. ITF. 1982, V. 11, № 43, P. 65.
7. Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1978, № 3, С. 298.
8. Куличихин С. Г. // Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах. Минск, 1983. С. 88.
9. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987, Т. 29, № 2, С. 418.
10. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1982, Т. 24, № 4, С. 309.
11. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 483 с.
12. Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J. P. // Pure and Appl. Chem. 1981, V. 53, P. 1489.
13. Misra S. C., Manson J. A., Sperling L. H. // Epoxy Resin Chemistry. ACS Symp. Ser. V. 114, N. Y., 1979, P. 156.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
29.06.88

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

S. G. Kulichikhin, L. G. Nechitailo, I. G. Gerasimov,  
V. A. Kozhina, Yu. S. Zaitsev, Ye. P. Yarovaya

#### RHEOKINETICS OF GEL FORMATION IN THE COURSE OF INTERACTION OF EPOXYDIANE OLIGOMERS WITH AROMATIC DIAMINE

#### Summary

Main rheokinetic regularities of curing of low-molecular epoxydiane oligomers with 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane on the stage of gel formation in the 120–150° temperature range have been studied. Formation of macrogel is preceded by microgel formation affecting the rheokinetics of curing. The ratio between the rate constant of the kinetically controlled reaction and time of gel formation has been derived.