

УДК 541.64:547.553

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СЛОЖНОЭФИРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

© 1998 г. Ю. Н. Смирнов, Э. А. Джавадян, Ф. М. Голодкова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 15.05.97 г.
Принята в печать 04.11.97 г.

Калориметрически исследован процесс отверждения эпоксиаминной системы в присутствии варьируемого количества пластификатора – дибутилфталата. Показано, что начальная скорость и энергия активации процесса резко уменьшаются, а максимальная скорость проходит через максимум в области малых добавок пластификатора. Эти эффекты объясняются образованием комплексов, в том числе и полимерной природы, между карбонильными группами пластификатора и различными протонодонорными группами, присутствующими в данной поликонденсационной системе.

В отличие от линейных, сетчатые полимеры пластифицируют, вводя пластификатор на стадии смешения исходных компонентов. Следовательно, пластификатор может влиять на свойства конечного сетчатого полимера уже в процессе формирования его структуры. Можно выделить несколько аспектов этого влияния: чисто кинетический, связанный с влиянием пластификатора на механизм, скорость и предельную глубину процесса отверждения; структурно-кинетический аспект, обусловленный влиянием пластификатора на соотношение скоростей процессов химического и физического структурирования, которое определяет структурную организацию сетчатого полимера.

Цель настоящей работы – качественный анализ указанных аспектов пластификации сетчатых полимеров на примере отверждения эпоксиаминной композиции в присутствии пластификатора сложноэфирной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали систему на основе индивидуальных компонентов [1]: диглицидилового эфира резорцина, диаминопиридина, очищенных по методике [2], и пластификатора – дибутилфталата (ДБФ) квалификации х. ч., осуществленного вакуумированием при 150°C и давлении 10 Па в течение 3 ч.

Кинетические кривые отверждения снимали на малоинерционном калориметре ЭК-5 конструкции Института проблем химической физики РАН [3]. Тепловыделение регистрировали в дифференциальной форме. Начальную и максимальную скорость рассчитывали по начальному и максимальному отклонению дифференциальной кривой от нулевой линии.

Конверсию функциональных групп α , в момент времени t определяли как отношение текущего тепловыделения Q , к полному тепловому эффекту (100.4 кДж/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты калориметрического исследования отверждения композиции при 80°C. Как видно, введение ДБФ вызывает заметное снижение скорости процесса, однако практически не влияет на предельную конверсию эпоксидных групп.

Анализ результатов кинетических исследований при разных температурах показывает, что замедление отверждения при введении пластификатора не является следствием понижения концентрации реакционных групп в смеси, а вызвано физическим взаимодействием пластификатора с компонентами отверждающейся смеси. Об этом свидетельствует характер влияния ДБФ на приведенную начальную скорость $w_0/A_0^2 \mathcal{E}_0$ (A_0 и \mathcal{E}_0 –

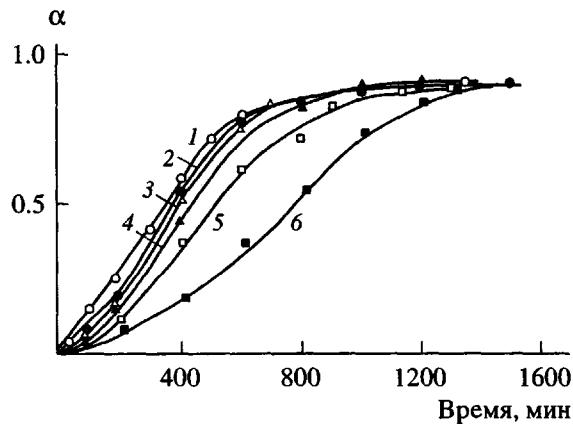


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения системы диглицидиловый эфир резорцина-диаминонипиридин при концентрации ДБФ 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 4 (4), 16 (5) и 32 мас. % (6). $T = 75^\circ\text{C}$.

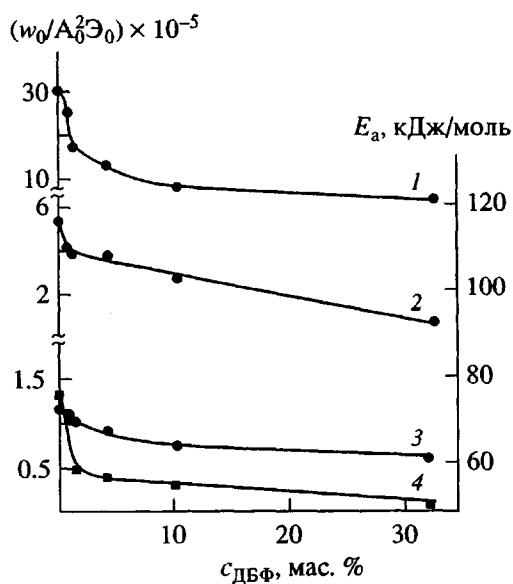


Рис. 2. Зависимость приведенной начальной скорости реакции отверждения (1–3) и энергии активации (4) от концентрации ДБФ при -120 (1), -98 (2) и 75°C (3).

начальные концентрации амина и эпоксида), приведенную максимальную скорость $w_{\max}/A_0^2 E_0$ и энергию активации отверждения (рис. 2, 3). Нормировка скоростей на величину $A_0^2 E_0$ позволяет исключить эффект разбавления реакционной смеси пластификатором. Как видно из рис. 2 и 3, в области больших концентраций ДБФ приведенные начальная и максимальная скорости заметно уменьшаются. Вместе с тем в области малых

добавок ДБФ (до 1 мас. %) величина $w_{\max}/A_0^2 E_0$ проходит через максимум, а $w_0/A_0^2 E_0$ снижается более интенсивно, чем при высоких концентрациях ДБФ.

Снижение начальной скорости отверждения и эффективной энергии активации при введении добавок пластификатора можно интерпретировать на основе уже имеющихся данных по механизму аминного отверждения эпоксидов. Как известно [4, 5], скорость реакции раскрытия эпоксидного цикла под действием нуклеофильных реагентов (в данном случае первичного амина) существенно зависит от наличия в системе протонодонора, способного образовывать с атомом кислорода эпоксидного цикла активирующий комплекс. На начальной стадии отверждения в качестве протонодонора выступают гидроксилсодержащие примеси [5, 6]. В прецизионно очищенных системах протонодонором может быть вторая молекула амина [7], причем степень ее участия в комплексообразовании зависит от температуры. На это указывает изменение порядка реакции от 2 до 1 при увеличении температуры [8].

Кроме того, известно [8, 9], что добавки электронодонорного типа (некоторые третичные амины (например, диэтиламилин) или диоксан [8], способные образовывать комплексы с протонодонорами) могут замедлять процесс взаимодействия эпоксидов с первичными аминами. В связи с этим ингибирующее действие пластификатора обусловлено способностью его молекул образовывать (через карбонильную группу сложноэфирного фрагмента) комплексы с протонодонорами системы. Более выраженный электронодонорный характер сложноэфирной группы в ДБФ, чем у эфирной группы α -окисного цикла, позволяет предположить, что даже небольшие добавки ДБФ могут существенно уменьшить концентрации свободных групп $\sim\text{NH}$ и $\sim\text{HO}$, участвующих в раскрытии эпоксидного цикла. Отметим, что константа скорости некаталитической реакции на 2 порядка ниже, чем у каталитической [5, 7]. Таким образом, снижение начальной скорости реакции отверждения в присутствии ДБФ может быть обусловлено снижением эффективной концентрации групп $\sim\text{NH}$ и $\sim\text{HO}$. На это указывает тот факт, что по мере роста концентрации ДБФ кинетические кривые приобретают S-образный вид (рис. 1), характерный для автокатализических процессов аминного отверждения в прецизионно осущеных системах [7]. По-видимому, большие количества ДБФ могут полностью подавлять сокатализическое действие исходных протонодонорных примесей. В этом случае автокатализ обусловливается вторичными спиртовыми группами $\sim\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$, возникающими при раскрытии эпоксидного цикла.

Донорно-акцепторное взаимодействие ДБФ с молекулами амина может приводить также к снижению эффективной энергии активации реакции. Это связано с изменением механизма реакции или доли участия второй молекулы амина (или концентрации аутокомплекса $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{NH}$) в раскрытии α -окисного цикла. Другими словами, добавки ДБФ могут влиять на характер зависимости порядка реакции по амину от температуры [8] и тем самым на температурный коэффициент скорости реакции.

Сложнее объяснить рост максимальной скорости реакции при малых добавках пластификатора, поскольку ДБФ должен также снижать и эффективную концентрацию протонодонорных вторичных спиртовых групп, принимающих участие в автоускорении процесса отверждения.

Объяснить это явление можно, если предположить, что небольшие добавки ДБФ (содержащего две сложноэфирные группы) могут образовывать стабильные ассоциатные комплексы полимерной природы с полифункциональными продуктами отверждения. Наличие и важная роль ассоциатов в процессах формирования трехмерных структур отмечались в работах [10–13]. Эти комплексы, несмотря на частичное связывание в них протонодонорных групп, могут обусловливать рост максимальной скорости реакции отверждения за счет повышения локальной концентрации реагирующих эпоксидных, аминных и гидроксильных групп. На образование таких ассоциатов в ходе эпоксиаминной поликонденсации непосредственно ука-

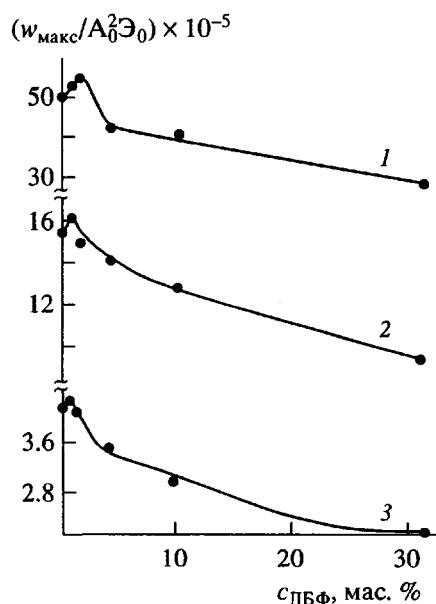
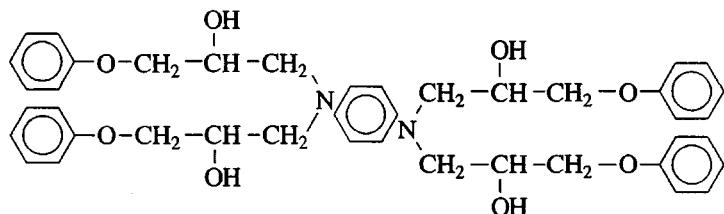


Рис. 3. Зависимость приведенной максимальной скорости реакции отверждения от концентрации ДБФ при -120 (1), -98 (2) и 75°C (3).

зывают результаты вискозиметрических исследований композиции, моделирующей начальный этап трехмерного структурирования. Эта композиция представляет собой 20%-ный раствор в эпоксидной смоле ЭД-22 аддукта метафенилендиамина с фенилглицидиловым эфиром (мольное соотношение 1 : 4), содержащий варьируемое количество пластификатора [14].



Отметим, что сам аддукт моделирует микрогель в системе, находящейся в жидком состоянии. При температурах от 70 до 90°C малые добавки ДБФ (до 1 мас. %) приводят к увеличению вязкости и энергии активации вязкого течения раствора. Эффект малых добавок, отражающий усиление степени ассоциированности продуктов реакции, в кинетическом аспекте может вызывать рост скорости реакции отверждения по типу клеточного эффекта [10]. Именно этот структурно-кинетический эффект малых добавок ДБФ может привести к изменению структуры конечного полимера на топологическом и надмолекулярном уровнях. Так, известно [15–17], что самоассоциативные образования продуктов реакции, содержащие вторичные спиртовые группы, существен-

но влияют не только на скорость реакции отверждения, но и на пространственный характер протекания эпоксиаминного поликонденсационного процесса [17]. Образование этих ассоциатов приводит к локализации процесса трехмерного структурирования, которая тем более выражена, чем выше вязкость системы и чем сильнее проявляется автокатализический эффект вторичных спиртовых групп [18]. Локализация процесса формирования сетчатой структуры через образование микрогелей в свою очередь способствует росту степени микронеоднородности конечной трехмерной структуры [19].

Очевидно, что малые добавки пластификатора, дополнительно влияя на оба указанных выше

фактора, должны дополнительно повышать степень микронеоднородности и соответственно влиять на свойства конечного трехмерного полимера [20]. Эти результаты являются предметом другого сообщения [14].

Таким образом, добавки ДБФ, вступая в донорно-акцепторное взаимодействие с протонодонорными компонентами, присутствующими в исходной системе и возникающими в качестве продуктов реакции, влияют не только на кинетику отверждения, но и на процесс пространственного структурирования в эпоксиаминных системах. Последнее обусловлено образованием надмолекулярных ассоциативных жидкостных структур. Этот структурно-кинетический эффект ДБФ может играть важную роль в технологии изготовления эпоксидных материалов и композитов на их основе. Так, малые добавки ДБФ, локализуя процесс формирования сетчатого полимера (и инициируя локальные адабатические перегревы в крупногабаритных изделиях), вызывают заметное ухудшение свойств этих материалов. Введение большого количества (от 2 до 10 мас. %) [14] ДБФ, приводящее к уменьшению скорости процесса химического структурирования и, наоборот, к увеличению скорости физического (релаксационного) структурирования, должно улучшать технологические свойства эпоксидных связующих. При этом в полимерной матрице в стеклообразном состоянии существенно снижаются избыточный свободный объем и остаточные внутренние напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Миронова Т.А., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 531.
- Штейнберг В.Г., Волков В.П., Заспинок Г.С., Карцовник В.И., Мелентьев А.Р., Найдовский Е.С., Раппопорт Л.Я., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2298.
- Джавадян Э.Ф., Галюк О.С., Розенберг Б.А. // Завод. лаб. 1979. № 3. С. 228.
- Розенберг Б.А. // Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975. С. 397
- Арутюнян Х.А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1974.
- Shechter Z., Wynstra J., Kurky R.P. // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. № 1. P. 94.
- Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1647.
- Мутин И.И., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1567.
- Мутин И.И., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1977. № 12. С. 2823.
- Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. С. 204.
- Маркевич М.А., Рытов Б.Л., Владимиров Л.В., Шишкин Д.П., Ширеев П.А., Соловьев А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1595.
- Бартенев Г.М., Бардышев И.И., Курмакова И.Н., Скворцов А.Г., Кабанов Н.М., Огарев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 519.
- Хозин В.Г. // Тез. докл. V Конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1994. С. 61.
- Смирнов Ю.Н., Голодкова Ф.М., Пономарева Т.И. // Высокомолек. соед. (в печати).
- Бляхман Е.М., Никитина А.А., Зеленина Н.Л., Шевченко З.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1031.
- Бляхман Е.М., Шевченко З.А., Алексеева Э.М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2208.
- Богданова Л.Н., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Редькина Н.К., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 683.
- Иржак В.И., Перегудов Н.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 3. С. 632.
- Королев Г.В. // Препр. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1977. С. 148.
- Смирнов Ю.Н., Миронова Т.А., Пономарева Т.И., Анискина Т.А. // Тез. докл. II Научн.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань, 1974. С. 111.

The Structural-Kinetic Effect of an Ester Plasticizer on the Curing of Epoxide Oligomers with Aromatic Amines

Yu. N. Smirnov, E. A. Dzhavadyan, and F. M. Golodkova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—The curing of an epoxide–amine system in the presence of various amounts of dibutyl phthalate as a plasticizer was studied by calorimetry. The initial rate and the activation energy of the process decrease dramatically, and the highest curing rate passes through a maximum at small amounts of the plasticizer added. These effects are explained by the formation of complexes (including the polymeric ones) between the carbonyl groups of the plasticizer and different proton-donating groups occurring in this polycondensation system.