

УДК 541(64+127):532.135

РЕОЛОГИЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЭПОКСИД-АМИН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

© 1998 г. В. П. Закордонский, Р. В. Складанюк

Львовский государственный университет им. И. Франко.

Химический факультет

290005 Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6

Поступила в редакцию 12.01.98 г.

Принята в печать 05.02.98 г.

Методами дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии и вискозиметрии исследован процесс формирования эпоксиаминного полимера. Предложена кинетическая модель, позволяющая учитывать влияние диффузионных ограничений на процесс взаимодействия эпоксид-амин в условиях образования пространственно сшитого эпоксидного полимера. Модель удовлетворительно описывает автокаталитический характер расходования эпоксидных групп в реакциях с первичным и вторичным амином вплоть до значений конверсии эпоксидных групп ~0.6, соответствующих формированию пространственно сшитой полимерной матрицы и потере системой текучести.

Эпоксидные смолы и продукты, содержащие реакционноспособные эпоксидные группы, широко используют для создания материалов, отверждаемых непосредственно при формировании конечных изделий, т.е. в технологических схемах, аналогичных процессу реакционного формирования [1]. Детальное исследование механизма модельных реакций, лежащих в основе формирования эпоксидных полимеров, однозначно указывают на сложность этого процесса [2]. Для реальных систем протекание процесса формирования пространственно сшитого полимера существенно зависит и от диффузионных ограничений, связанных с ростом вязкости системы, происходящим вследствие увеличения степени сшивки и ММ. При этом несомненной является связь реологических свойств системы с кинетикой и механизмом химических процессов, протекающих при отверждении [3]. Несмотря на то, что исследование реокинетики отверждения посвящено большое число работ, вопрос о количественных оценках взаимосвязи реологических свойств конкретных систем с кинетикой реакций, лежащих в основе процесса, является актуальной проблемой.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетических и реологических закономерностей формирования эпоксидного полимера и предложена обобщенная кинетическая модель исследуемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила эпоксидаиновая смола ЭД-20 с содержанием эпоксидных групп 22.5%, гидроксильных групп 1.25%. Отвер-

жителем служил *m*-фенилендиамин (**МФДА**), очищенный вакуумной перегонкой в токе аргона (фракция 403 К при 660 Па). Во всех случаях использовали композиции с соотношением эпоксидных и аминных групп 2:1, что отвечало стехиометрическому соотношению реагентов.

Степень конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения контролировали по величине тепловыделения (метод ДТА) и спектроскопически (ИК). Параллельно исследовали изменение вязкости в ходе отверждения.

Кинетику тепловыделения изучали на приборе "Derivatograph Q-1500 D" в изотермическом режиме в интервале 333–353 К. ИК-спектры снимали на автоматическом спектрофотометре "Specord M-80" (ширина щели 12 cm^{-1} , время интегрирования 1 с). При этом о глубине превращения судили по изменению интенсивности полосы 916 cm^{-1} (валентные колебания эпоксидной группы), отнесенными к внутреннему стандарту (полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm^{-1} бензольного ядра). Вязкость в процессе отверждения измеряли на ротационном вискозиметре "Rheotest 2.2" в том же температурном интервале с использованием измерительного устройства типа плита–конус при скорости деформации 90 s^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер нарастания вязкости в процессе отверждения эпоксидных смол, как известно [3], имеет сложный характер и зависит от химической природы и структуры соединений, участвующих в реакции, механизма и условий проведения процесса. Анализ имеющихся данных указывает на то, что в большинстве случаев изменение вязкости в

ходе отверждения не удается описать простой функциональной зависимостью во всем исследуемом временном интервале. Вместе с тем можно выделить отдельные более или менее протяженные области, где вязкость реакционной системы изменяется по относительно простому закону. В работе [4] для системы ЭД-20-полиэтиленполиамин предпочтительным оказалось использование экспоненциального уравнения вида

$$\eta = \eta_0 \exp(kt), \quad (1)$$

где η – текущее значение вязкости; k – реокинетическая константа; η_0 – постоянная, равная значению вязкости в начальный момент времени.

Мы также использовали приведенное экспоненциальное уравнение (1) для описания изменения вязкости в процессе отверждения системы ЭД-20-МФДА.

На рис. 1 представлены временные зависимости вязкости системы ЭД-20-МФДА в координатах уравнения (1). Как видно, функциональная зависимость $\ln \eta - t$ во всем исследуемом временном интервале может быть разбита на ряд последовательных участков, каждый из которых аппроксимируется прямой линией. Таким образом, суммарный процесс изменения вязкости системы при формировании полимерной матрицы может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением (1) со своим набором кинетических параметров η_0 и k . При этом на зависимостях $\ln \eta - t$ при 323–343 К (кривые 1–3) можно выделить три прямолинейных участка. При более высоких температурах (348–353 К, кривые 4, 5) второй и третий участки кинетической кривой вырождаются и общая зависимость состоит из двух четко разделенных прямолинейных участков.

Такой характер изменения вязкости системы является следствием того, что процесс формирования пространственно сплошного эпоксидного полимера – многоступенчатый. Считается [3, 5, 6], что можно выделить три области: область преобладающих процессов линейного связывания, область образования агрегатов (или микрогеля) и область образования трехмерной структуры. В соответствии с этим механизмом должна наблюдаться определенная корреляция характера изменения вязкости со степенью конверсии (концентрацией) эпоксидных групп в системе. Полученные нами данные подтверждают это.

На рис. 2 показана зависимость вязкости системы η от степени конверсии эпоксидных групп α . Как видно, данная зависимость представляется кривой с двумя четко выраженным участками. Это указывает на существование по крайней мере двух областей с различным механизмом пре-

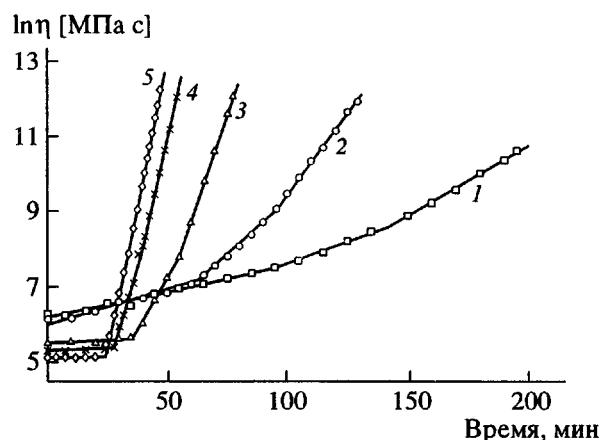


Рис. 1. Зависимость вязкости системы ЭД-20-МФДА от времени отверждения при 323 (1), 333 (2), 343 (3), 348 (4) и 353 К (5).

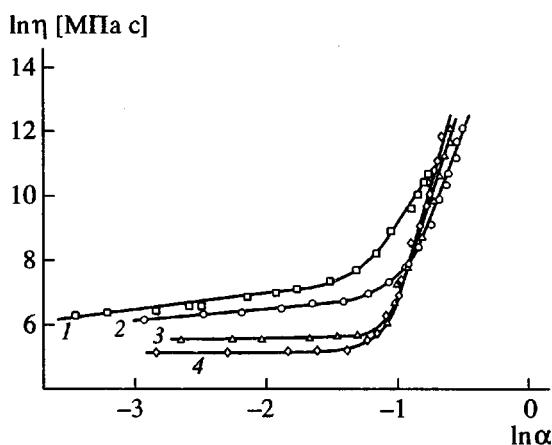


Рис. 2. Зависимость вязкости системы ЭД-20-МФДА от степени превращения эпоксидных групп при 323 (1), 333 (2), 343 (3) и 353 К (4).

вращения, описываемым каждый степенным уравнением вида

$$\eta = K\alpha^n, \quad (2)$$

но с кардинально различающимся характером влияния степени конверсии эпоксидных групп на реологические свойства системы.

Первая – начальная стадия ограничивается, независимо от температуры значением $\alpha = 0.28–0.32$. Она характеризуется слабо выраженной зависимостью η от α . Так, для этой области показатель степени n в уравнении (2) меньше единицы и имеет тенденцию к уменьшению при повышении температуры. Мы считаем, что данный участок зависимости $\eta(\alpha)$ соответствует стадии формирования линейного полимера. Конечный прямолинейный участок зависимости характеризуется резким нарастанием значения эффективной вязкости системы. В этой области уже незначительная

конверсия приводит к увеличению вязкости на порядок и больше. Угловой коэффициент степенной зависимости, отвечающий соответствующим прямолинейным участкам, существенно больше единицы и возрастает от 6.88 при 323 К до 14.25 при 353 К. Такой характер реокинетики процесса указывает на то, что в данном случае мы имеем дело с образованием пространственно разветвленного полимера с постепенным переходом системы в область геля и формированием пространственно сплошной полимерной матрицы. При этом значение константы K уравнения (2), которая по физическому смыслу соответствует вязкости сформированной матрицы при предельной возможной степени превращения ($\alpha = 1$) в интервале 323–343 К равно $0.72\text{--}3.1 \times 10^4$ и 1.2×10^6 Па с при 353 К.

Увеличение вязкости в ходе реакции приводит к понижению подвижности реакционноспособных групп и, как следствие, к возникновению диффузионных ограничений. Таким образом, в зависимости от уровня вязкости системы и динамики нарастания вязкости процесс формирования полимера может протекать в кинетической или в диффузионной области. В нашем случае процесс взаимодействия ЭД-20 с МФДА на начальных стадиях в исследуемом интервале температур сопровождается, как видно из рис. 1 и 2, незначительным ростом вязкости, и можно предположить, что он протекает в кинетической области. При этом степень превращения по эпоксиду 0.28–0.32 является предельной, когда кинетика процесса может быть описана без учета диффузионных ограничений.

Описание кинетики протекания указанного процесса при больших значениях степени конверсии возможно только с учетом диффузионных ограничений, появление которых обусловлено повышением вязкости реакционной среды. Для описания кинетики протекания таких процессов, можно использовать модель Рабиновича [7], согласно которой эффективная константа скорости реакции k_{eff} связана с кинетической k_c и диффузионной k_d константами соотношением

$$k_{eff} = k_c k_d / (k_c + k_d) \quad (3)$$

В свою очередь диффузионная константа непосредственно связана с вязкостью отверждаемой системы. В первом приближении зависимость k_d от η описывается формулой [3]

$$k_d = 8RT/3000\eta, \quad (4)$$

где η – вязкость (Π); R – универсальная газовая постоянная (эр/град моль).

В более общем случае вид зависимости (4) существенно зависит от природы системы смола–отвердитель и условий проведения эксперимента.

Не вдаваясь в дальнейшее обсуждение этого вопроса, мы использовали простейшее предположение, т.е. положили что произведение $k_d\eta$ при заданной температуре есть величина постоянная

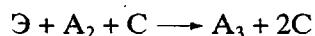
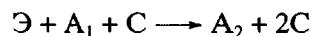
$$k_d\eta = \text{const} = B \quad (5)$$

С учетом этого выражение (3) можно записать в следующей форме:

$$k_{eff} = k_c B / (\eta k_c + B) \quad (6)$$

(B – величина постоянная при заданной температуре).

Известно, что кинетика взаимодействия эпоксидных соединений с аминами, несмотря на свою сложность, с хорошим приближением может быть описана совокупностью автокатализических реакций эпоксид (\mathcal{E})-первичный амин (A_1)-гидроксил (C), эпоксид–вторичный амин (A_2)-гидроксил [8]



При этом некatalитическими реакциями эпоксид–амин в данном случае можно пренебречь, поскольку уже в исходном олигомере присутствует достаточное количество гидроксильных групп для того, чтобы процесс протекал в основном по катализитическому пути [2].

Исходя из сказанного выше, кинетику исследуемого процесса можно описать системой дифференциальных уравнений

$$d\alpha/dt = k_c [(W_1 - \alpha_1) + p(\alpha_1 - \alpha_2)](1 - \alpha)(W_2 + \alpha)\mathcal{E}_0^2$$

$$d\alpha_1/dt = k_c(W_1 - \alpha_1)(1 - \alpha)(W_2 + \alpha)\mathcal{E}_0^2 \quad (7)$$

$$d\alpha_2/dt = k_c p(\alpha_1 - \alpha_2)(1 - \alpha)(W_2 + \alpha)\mathcal{E}_0^2$$

Здесь $\alpha = (\mathcal{E}_0 - \mathcal{E})/\mathcal{E}_0$ – суммарная степень превращения эпоксида в ходе процесса; α_1 и α_2 – степень превращения эпоксида в ходе реакции с первичным и вторичным амином; $p = k_2/k_1$ – соотношение соответствующих кинетических констант; W_1 , W_2 – соотношение начальных концентраций аминных и эпоксидных, гидроксильных и эпоксидных групп соответственно.

Приведенная схема кинетических уравнений описывает протекание исследуемого процесса в кинетической области, т.е. в условиях, когда изменение вязкости в ходе отверждения не влияет на кинетику процесса, т.е. $k_d \gg k_c$, следовательно, $k_{eff} \approx k_c$. Эти условия соблюдаются при выбранных температурах эксперимента до конверсии 0.28–0.32 по эпоксидным группам (рис. 2).

Решение системы дифференциальных уравнений (7) возможно только численными методами.

В нашем случае использовали метод Рунге–Кутта четвертого порядка. Кинетическую константу процесса рассчитывали путем подбора, минимизируя отклонение $d\alpha/dt$, найденное из системы (7), и $(d\alpha/dt)_Q$, полученное по кривой тепловыделения в изотермических условиях по формуле

$$(d\alpha/dt)_Q = dQ/(Q_\infty dt), \quad (8)$$

где dQ/dt – скорость тепловыделения в ходе процесса, Q_∞ – тепловой эффект процесса при полном исчерпании исходных реагентов. Величину Q_∞ определяли по площади ДТА-кривой, полученной в динамическом режиме при скорости повышения температуры 2.5 град/мин. Найденное таким образом значение теплового эффекта процесса в пересчете на моль эпоксидных групп составляет 118 кДж и хорошо согласуется с литературными данными [2] (106–118 кДж).

Достижение изотермических условий процесса осуществляли в динамическом режиме путем постепенного повышения температуры реакционной массы при скорости нагревания 2.5 град/мин. Часть исходных реагентов (не более 7%) провзаимодействовала до момента достижения заданной температуры. Учет этого был необходим при решении системы дифференциальных уравнений (7), поскольку в таком случае $(\alpha_1)_{t=0; T=\text{const}} \neq 0$, $(\alpha_2)_{t=0; T=\text{const}} \neq 0$ и $(\alpha_3)_{t=0; T=\text{const}} \neq 0$. Значение $(\alpha)_{t=0; T=\text{const}}$ определяли по формуле

$$\alpha = Q/Q_\infty, \quad (9)$$

где Q – величина тепловыделения до выхода системы в изотермический режим. Значения $(\alpha_1)_{t=0; T=\text{const}}$ и $(\alpha_2)_{t=0; T=\text{const}}$ определяли по модифицированному соотношению, предложенному в работе [9]

$$(\alpha_1 A_0 - \alpha_2)/A_0 = 1/(1-p)[(1-\alpha_1)^p - 1 + \alpha_1] \quad (10)$$

Здесь A_0 – начальная концентрация аминных групп в системе; p – соотношение соответствующих кинетических констант при условии, что

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (11)$$

Расчет кинетико-конверсионных параметров взаимодействия ЭД-20 с МФДА проводили в предположении, что соотношение кинетических констант $k_2/k_1 = p = 0.72$ [10] и практически не зависит от температуры вследствие небольшой разницы энергий активации E_1 и E_2 . Для описания процесса при $\alpha > 0.3$, где необходим учет диффузионных ограничений, вместо k_c использовали выражение (6) для k_{eff} . Поскольку при использовании выражения (6) появляется новая переменная η , в систему (7) следует включить выражение для временной зависимости вязкости, описываемой реокинетическим дифференциальнym уравнением

$$d\eta/dt = k\eta_0 \exp(kt) \quad (12)$$

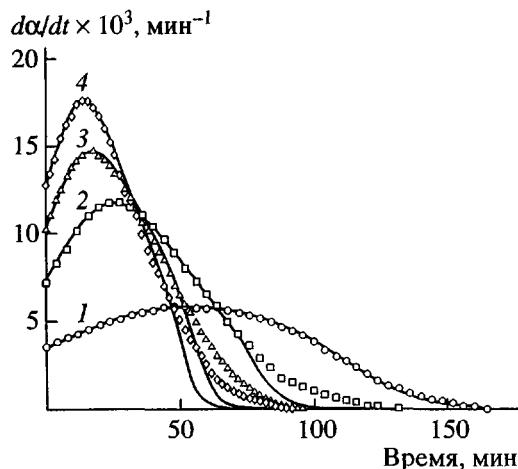


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошная линия) временные зависимости скорости отверждения ЭД-20-МФДА при 333 (1), 343 (2), 348 (3) и 353 К (4).

Значение B (уравнение (6)) при этом рассчитывали также путем подбора.

На рис. 3 приведены зависимости $(d\alpha/dt)_Q - t$, полученные экспериментально по скорости тепловыделения, и зависимости $d\alpha/dt - t$, рассчитанные из системы дифференциальных уравнений (7).

Как видим, система дифференциальных уравнений, приведенная выше, достаточно хорошо описывает массив кинетических данных, полученных экспериментально. Отклонение расчетных величин от экспериментальных данных во всех случаях не превышает 3% за исключением заключительного участка на кривых $d\alpha/dt - t$. Наблюдаемое при этом отклонение расчетных значений скоростей процесса от найденных экспериментально, по-видимому, связано с приближением системы в ходе реакции к области перехода в стеклообразное состояние, т.е. к области, в которой наблюдается потеря текучести. Этот момент можно зафиксировать реологическим методом как точку, в которой происходит отрыв реакционной массы от рабочих поверхностей ротационного вискозиметра [3]. Следует отметить, что расчетные кривые указывают на резкое падение скорости процесса в этой области, хотя очевидным является то, что процесс продолжается и в стеклообразном состоянии. Таким образом, предложенная кинетическая модель описывает исследуемый процесс до перехода системы в стеклообразное состояние.

На рис. 4 приведены температурные зависимости констант k_c и B в координатах уравнения Аррениуса. Как следует из рисунка, температурная зависимость константы k_c достаточно надежно

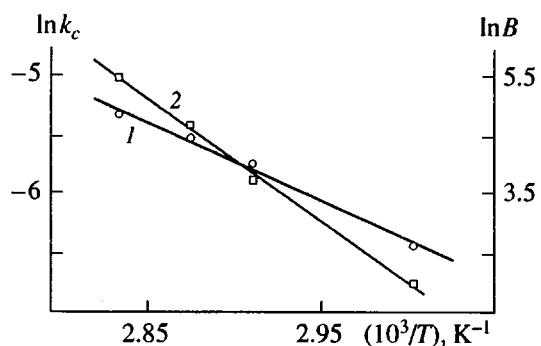


Рис. 4. Температурные зависимости констант k_c (1) и B (2).

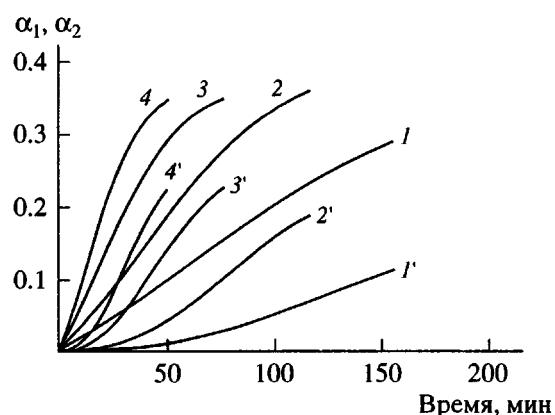


Рис. 5. Временные зависимости степени конверсии эпоксидных групп в реакциях с первичным (1–4) и вторичным (1'–4') аминами, рассчитанные из системы дифференциальных уравнений (7) при 323 (1, 1'), 333 (2, 2'), 343 (3, 3') и 353 (4, 4').

описывается прямой. Найденное значение энергии активации E_c составляет 54.8 кДж/моль эпоксидных групп, что согласуется со значением E_c , полученным методом ИК-спектроскопии по скорости расходования эпоксидных групп (48.1 кДж/моль). Температурная зависимость константы B в координатах $\ln B - 1/T$ также линейна. Найденное значение активационного параметра E_B равно 170 кДж/моль. Это значение, согласно соотношению (5), содержит два слагаемых – энергию активации вязкого течения E_η и энергию активации E_d , связанную с диффузионной константой k_d . Учитывая возможность описания температурной зависимости k_d и η с помощью уравнений аррениусовского вида и соотношение (5), при известных значениях E_B и E_η можно оценить значение величины E_d . Значение E_η может быть получено по температурной зависимости эффективной вязкости системы.

Полученные нами данные указывают на явно выраженную зависимость E_η и E_d от степени пре-

вращения. Значения E_η и E_d на начальном этапе реакции монотонно возрастают и достигают максимальных значений 82.7 и 253 кДж/моль в области $\alpha = 0.3$. В области превращений, соответствующих $\alpha \sim 0.45$ величина E_η достигает минимального значения 6.9 кДж/моль с последующим возрастанием до 60.6 кДж/моль при $\alpha = 0.65$. При этом наблюдается инверсия температурной зависимости эффективной вязкости системы (рис. 2). Величина E_d в области превращений $\alpha > 0.30$ линейно уменьшается и достигает при $\alpha = 0.65$ значения 109 кДж/моль.

Такой характер изменения величин E_η и E_d в ходе реакции является отражением радикальной перестройки структурной организации полимерной матрицы при переходе системы из области гелеобразования в область формирования пространственно сплошного полимера и связанного с ним изменения механизма течения – переход от вязкого течения структурированной жидкости на начальных стадиях отверждения к вязкоупругому течению твердообразного тела.

Путем численного интегрирования системы дифференциальных уравнений (7) при известных k_c и B рассчитаны значения α_1 и α_2 , т.е. степень превращения эпоксида в реакциях с первичным и вторичным аминами (рис. 5) при различных температурах. Видно, что временная зависимость α_2 имеет S-образный вид, т.е. характеризуется наличием индукционного периода. Как следствие, на начальных стадиях процесс отверждения преимущественно протекает по реакции эпоксид–первичный амин, т.е. фактически происходит преимущественное образование линейного полимера. По достижении некоторого времени, характеризующего протяженность периода индукции, в значительной мере активизируется реакция эпоксида с вторичным амином, сопровождающая образование трехмерной структуры полимера и таким образом являющаяся причиной возникновения диффузионных ограничений.

На рис. 6 показаны зависимости суммарной степени превращения эпоксида α в ходе отверждения, рассчитанные из системы дифференциальных уравнений (7) при заданных значениях k_c и B , и значения α , полученные при изучении процесса отверждения методом ИК-спектроскопии. Как видно, указанные величины хорошо согласуются между собой. Это позволяет сделать вывод об адекватности предложенной кинетической модели взаимодействия эпоксид–амин при образовании эпоксидного полимера в достаточно широком интервале значений α .

Таким образом, предложена кинетическая модель, позволяющая учитывать влияние диффузионных ограничений на процесс взаимодействия эпоксид–амин при формировании эпоксидного

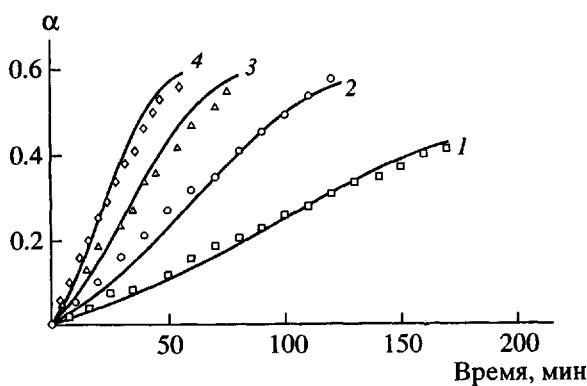


Рис. 6. Зависимости суммарной степени конверсии эпоксидных групп α в ходе отверждения, рассчитанные из системы дифференциальных уравнений (7) (сплошная линия) и значения α по данным ИК-спектроскопии (точки) при 323 (1), 333 (2), 343 (3) и 353 К (4).

полимера. Использование этой модели позволяет с единой позиции анализировать результаты изучения процесса методами реохимии, калориметрии (ДТА) и ИК-спектроскопии. Предложенная модель описывает автокаталитический процесс расходования эпоксидных групп в реакциях с первичным и вторичным амином вплоть до значений конверсии эпоксидных групп $\alpha \sim 0.6$, соответствующих формированию пространственно сплошной полимерной матрицы и потере системой текучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формирование полимеров. М.: Химия, 1991.
- Rosenberg B.A. // Epoxy Resins and Composites. 1986. V. 2. P. 113.
- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
- Закордонский В.П. // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. № 27. С. 211.
- Липатова Т.Э. Катализическая полимеризация и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
- Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Кожина В.А., Зайцев Ю.С., Яровая Е.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2538.
- Havicek I., Dusek K. // Proc. 9th Discuss. Conf. Prague, 1986. P. 417.
- 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.
- Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. New York: Wiley, 1972.
- Когарко И.С., Тополкараев В.А., Трофимова Г.М., Иванов В.В., Берлин Ал.Ал., Новиков Д.Д., Ениколовян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 756.

Rheology and Kinetics of Epoxy–Amine Reactions during the Epoxy Polymer Formation

V. P. Zakordonskii and R. V. Skladanyuk

Chemical Faculty, Lvov State University,
ul. Kirilla i Mefodiya 6, Lvov, 290005 Ukraine

Abstract—The formation of an epoxy–amine polymer was studied by methods of differential thermal analysis, IR spectroscopy, and viscometry. A kinetic model is proposed that takes into account the effect of diffusion limitations on the epoxy–amine interaction during the formation of a cross-linked network structure of the epoxy polymer. The model satisfactorily describes an autocatalytic character of the consumption of epoxy groups during their reactions with primary and secondary amines up to a conversion of about 0.6, corresponding to the formation of a three-dimensional cross-linked polymer matrix and the loss of viscosity.