

УДК 541(64+127):547.415.1

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ЭПОКСИД-АМИН В НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМАХ

© 2005 г. Р. В. Складанюк*, В. П. Закордонский**

*Прикарпатский университет им. В. Стефаника
76000 Ивано-Франковск, ул. Шевченко, 57

**Львовский национальный университет им. И. Франко
79005 Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6

Поступила в редакцию 09.02.2004 г.

Принята в печать 13.07.2004 г.

Методом ДТА исследовано влияние аэросилов с гидроксилсодержащей (A-175) и метилированной (MAC-200м) поверхностью на кинетику взаимодействия эпоксидного олигомера с диамином. Показано, что введение аэросилов приводит к повышению начальной скорости отверждения эпоксидно-аминной системы. Установлено, что на начальной стадии отверждения ($\alpha < 0.30$) взаимодействие эпоксидных и аминных групп в наполненных системах является кинетически контролируемым процессом. На более глубоких стадиях отверждения наполненных систем ($\alpha = 0.30\text{--}0.60$) кинетика эпоксидно-аминной конденсации описывается в рамках модели "клетки", а эффективная константа скорости зависит от вязкости реакционной среды.

Разнообразие состава и структуры эпоксидных олигомеров и отвердителей в сочетании с возможностью их сравнительно простого совмещения с различными наполнителями обуславливает чрезвычайно широкий спектр свойств композиционных материалов на основе сетчатых эпоксидных полимеров [1–4]. Введение наполнителя в олигомерную композицию придает системе принципиально новые свойства и способствует появлению ряда факторов, существенно влияющих на закономерности формирования и структуру эпоксидной матрицы. Влияние наполнителей на формирование сетчатых структур во многом определяется особенностями взаимодействия компонентов олигомерной композиции с поверхностью наполнителя. В большинстве случаев это влияние имеет адсорбционную природу и связано с образованием межфазных слоев, свойства которых отличаются от свойств объемной фазы [5–8]. Имеются убедительные данные, свидетельствующие о химическом влиянии поверхностных групп наполнителя на реакционную эпоксиолигомерную систему [8–10].

E-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua (Закордонский Виктор Панасович).

В последнее время все большее распространение и признание приобретает идея о важной роли физического структурирования в процессах образования полимеров сетчатого строения [11–15]. Физическое структурирование реакционной системы, вызванное введением высокодисперсных наполнителей, сопровождается изменениями структурной организации системы на надмолекулярном уровне. Повышение степени структурирования системы за счет образования частицами наполнителя дополнительных узлов сшивки физической природы, а при определенных концентрациях дисперсной фазы – сплошной физической сетки, в первую очередь отображается на диффузионной способности реагирующих групп и их транспорте в зону реакции. В результате этого наполнитель может оказывать существенное влияние на характер поликонденсационного процесса, изменяя вклад процессов химического и физического структурирования в структурную организацию полимерной матрицы. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния аэросилов, наполнителей с высокой структурирующей способностью на кинетические закономерности отверждения эпоксидно-аминной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила эпоксидиановая смола ЭД-20 с содержанием эпоксидных групп 22.5%, гидроксильных групп 1.25%. В качестве наполнителей использовали аэросил А-175 и метилаэросил MAC-200м с удельной поверхностью 175 и 200 м²/г (по БЭТ), представляющие соответственно дисперсные фазы с гидрофильной (гидроксилсодержащей) и гидрофобной (метилированной) поверхностью. Наполнители перед использованием подвергали термической обработке при 373 К в вакууме для удаления физически адсорбированной влаги. Массовое содержание наполнителей φ в композиции варьировали в пределах 0–15 мас. %. Отвердителем эпоксидных композиций служил *m*-фенилендиамин (**МФДА**), очищенный вакуумной перегонкой в токе аргона (фракция с $T_{\text{кип}} = 403$ К при 660 Па). Во всех случаях использовали композиции с соотношением эпоксидных и аминных групп 2 : 1. Кинетику отверждения изучали методом ДТА с помощью дифференциального термографа Q-1500D (МОМ, Венгрия) в изотермическом режиме при 333 К. Степень конверсии α эпоксидных групп в процессе отверждения контролировали по величине тепловыделения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости скорости расходования эпоксидных групп $d\alpha/dt$ от продолжительности отверждения t наполненных аэросилами композиций ЭД-20–МФДА. Значение $d\alpha/dt$ рассчитывали по уравнению [16]

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

где dQ/dt – скорость тепловыделения в ходе процесса, Q_∞ – тепловой эффект при полном исчерпании функциональных групп ($Q_\infty = 118$ кДж/моль эпоксидных групп [16]). Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Введение аэросилов в олигомерную композицию приводит к увеличению начальной скорости $(d\alpha/dt)_{t=0}$ расходования эпоксидных групп. Ускоряющий эффект наполнителя особенно заметен для композиций, наполненных аэросилом А-175 (рис. 1а), что связано, по-видимому, с участием поверхностных групп OH в образовании активного тримолекулярного комплекса эпоксид–амин–гидроксил. Ускоряющее влияние на реакцию эпоксид–амин гидрофобного MAC-200м, в кото-

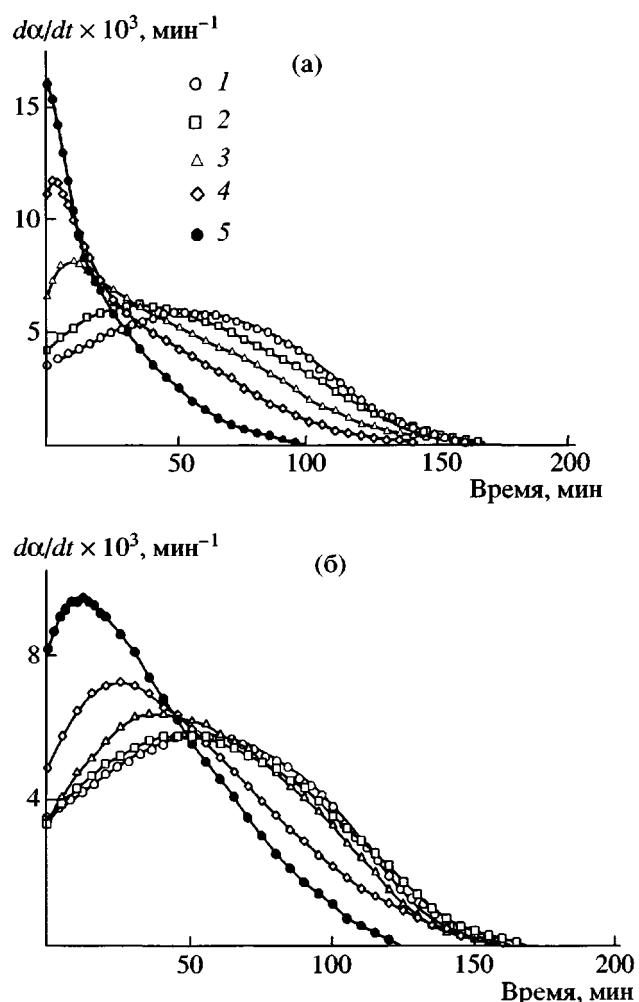


Рис. 1. Зависимость скорости изотермического отверждения композиций ЭД-20–МФДА, наполненных А-175 (а) и MAC-200м (б) при 333 К. Содержание наполнителя 0 (1), 2.5 (2), 5 (3), 10 (4) и 15 мас. % (5).

ром поверхностные группы OH полностью замещены на диметилсиланольные, выражено значительно слабее и заметно лишь при достаточно высоком (≥ 10 мас. %) содержании MAC-200м в системе (рис. 1б, кривые 4, 5). Можно предположить, что увеличение скорости отверждения эпоксидных композиций, наполненных гидрофобизированным MAC-200м, имеет адсорбционную природу и связано с повышением концентрации реагирующих групп в адсорбционном слое. Несомненно, этот фактор присутствует и в композициях, наполненных А-175, однако в данном случае влияние данного фактора усиливается участием поверхностных гидроксилов в реакции раскрытия эпоксидного цикла.

Для всех исследованных систем кинетика расходования эпоксидных групп описывается кривой с максимумом, что указывает на автокаталитический характер реакции эпоксид–амин и объясняется накоплением в реакционной системе спиртовых групп, выступающих в качестве протонодорна в образовании промежуточного активного комплекса эпоксид–амин–гидроксил [17]. В то же время при высоком содержании аэросила А-175 (15 мас. %) наблюдается вырождение автокаталитического характера реакции ЭД-20 с МФДА (рис. 1а, кривая 5). Известно, что эффекта подавления автокатализа реакции эпоксид–амин можно добиться при введении в реакционную систему достаточного количества гидроксилсодержащих соединений – спиртов, фенолов и других. Подавление автокаталитического характера реакции для высоконаполненной аэросилом А-175 композиции связано с тем, что за счет поверхностных групп OH (1.6 ммоль/г А-175) уже на начальных стадиях процесса имеется достаточно высокая концентрация гидроксилов. Максимальная скорость отверждения ненаполненной олигомерной композиции (рис. 1а, кривая 1) достигается при конверсии $\alpha = 0.21$, которая соответствует приросту концентрации гидроксильных групп 1.7 моль/л олигомерной композиции. При введении 15 мас. % А-175 прирост концентрации гидроксилов за счет поверхностных групп OH составляет 1.2 моль/л, что достаточно для установления сразу же максимального значения скорости реакции.

Известно, что взаимодействие эпоксидных соединений с аминами осуществляется по схеме последовательно-параллельных реакций с участием как исходных реагентов, так и продуктов. Вопросы кинетики и механизма реакций эпоксидных соединений с аминами подробно рассмотрены в работах [17, 18]. В рамках модели последовательных автокаталитических реакций эпоксид–первичный амин–гидроксил, эпоксид–вторичный амин–гидроксил и пренебрегая вкладом некаталитических реакций эпоксид–амин в процесс формирования полимера, кинетика расходования эпоксидных групп при взаимодействии ЭД-20 и МФДА с хорошим приближением описывается с помощью системы дифференциальных уравнений [16]

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

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

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

где $W_1 = A_{1,0}/\mathcal{E}_0$, $W_2 = C_0/\mathcal{E}_0$ – отношение начальных концентраций аминных ($A_{1,0}$) и эпоксидных (\mathcal{E}_0), гидроксильных (C_0) и эпоксидных групп в композиции; $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ – суммарная степень расходования эпоксидных групп в реакциях с первичными (α_1) и вторичными (α_2) аминогруппами; k_c – константа скорости процесса отверждения; p – отношение констант скорости реакций эпоксид–вторичный амин и эпоксид–первичный амин.

Анализ полученных результатов показывает, что использование уравнений (1) для описания кинетики отверждения наполненных аэросилами композиций возможен, если суммарный процесс расходования эпоксидных групп $d\alpha/dt$ рассматривать как параллельно протекающий в объеме олигомерной композиции $(d\alpha/dt)_V$ и в поверхностном слое $(d\alpha/dt)_S$, таким образом, что $d\alpha/dt = (d\alpha/dt)_V + (d\alpha/dt)_S$:

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= (d\alpha/dt)_V + (d\alpha/dt)_S = \\ &= k_{c,S}\phi[(W_1 - \alpha_1) + p_S(\alpha_1 - \alpha_2)](1 - \alpha)(W_2 + \alpha)\mathcal{E}_0^2 + (2) \\ &+ k_{c,V}(1 - \phi)[(W_1 - \alpha_1) + p_V(\alpha_1 - \alpha_2)](1 - \alpha)(W_2 + \alpha)\mathcal{E}_0^2 \end{aligned}$$

Здесь $k_{c,V}$, $k_{c,S}$ – эффективные константы скорости реакций эпоксид–амин в объемной фазе и в поверхностном слое; p_V и p_S – соответственно отношение констант скорости реакций эпоксид–вторичный амин, эпоксид–первичный амин; ϕ – относительная доля олигомерной композиции (реакционных групп), локализованной в поверхностном слое. Остальные параметры уравнения (2) имеют тот же смысл, что и (1).

Формулу (2) можно представить в более компактной форме:

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= \\ &= k_{c,\Sigma}[(W_1 - \alpha_1) + p_\Sigma(\alpha_1 - \alpha_2)](1 - \alpha)(W_2 + \alpha)\mathcal{E}_0^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_{c,\Sigma} = \phi k_{c,S} + k_{c,V}(1 - \phi) = (k_{c,S} - k_{c,V})\phi + k_{c,V}$ – обобщенная константа скорости; $p_\Sigma = [(p_S k_{c,S} - p_V k_{c,V})\phi + p_V k_{c,V}]/k_{c,\Sigma}$ – обобщенное отношение скоростей реакций эпоксид–вторичный амин/эпоксид–первичный амин в поверхностном слое и в объеме реакционной смеси.

Примем, что кинетические параметры $k_{c,V}$ и p_V в объемной фазе наполненной олигомерной композиции соответствуют значениям k_c и p для ненаполненной системы. С учетом этого при условии, что $\phi \rightarrow 0$, $k_{c,\Sigma} \rightarrow k_c$, $p_\Sigma \rightarrow p$, уравнение (3) превращается в кинетическое уравнение для ненаполненных систем. Необходимо отметить, что оценка параметра ϕ для реальных систем является весьма проблематичной задачей. Это связано прежде всего с отсутствием надежных методов оценки структуры поверхностного (межфазного) слоя, его толщины, характера концентрационного профиля, особенно если речь идет о системах с дисперсным наполнителем. В то же время очевидно, что вклад межфазного слоя в свойства системы будет определяться содержанием наполнителя (степенью наполнения). В случае дисперсных наполнителей для оценки степени наполнения чаще всего используется величина объемной степени наполнения ϕ_V , определяемая как отношение объема дисперской фазы (наполнителя) к общему объему дисперской системы. Поэтому при анализе экспериментальных результатов в рамках уравнения (3) для оценки параметра ϕ в первом приближении использовано значение ϕ_V . Величины ϕ_V в зависимости от массового содержания аэросила для исследованных систем приведены в табл. 1.

При использовании уравнений (2) и (3) для описания кинетики расходования эпоксидных групп в композициях, наполненных аэросилом А-175, необходимо учесть два момента, а именно: поверхностные ОН-группы могут принимать участие в образовании промежуточного активного комплекса с эпоксидными группами, т.е. эффективное значение параметра W_2 ($W_{2,eff}$) в этом случае должно характеризовать суммарное количество гидроксильных групп в исходной олигомерной композиции, включая поверхностные группы ОН наполнителя; хемосорбционное взаимодействие основных групп NH_2 с кислотными центрами поверхности аэросила А-175 (на необратимый характер адсорбции аминогрупп на окисленной (кислой) поверхности адсорбентов указывается в работах [7–9]) может привести к понижению эффективной концентрации аминогрупп и, следовательно, к изменению эффективного значения параметра W_1 ($W_{1,eff}$). Возможно также образование неактивного комплекса вторичный амин–гидроксил (эффект автоингибиции) [17]. В нашем

Таблица 1. Значения ϕ_V , α_∞ , $W_{1,eff}$ и $W_{2,eff}$ для композиций, наполненных А-175

ϕ , мас. %	ϕ_V	α_∞	$W_{1,eff}$	$W_{2,eff}$
0	0	0.98	0.50	0.14
2.5	0.013	0.93	0.47	0.15
5	0.027	0.91	0.45	0.16
10	0.054	0.81	0.41	0.18
15	0.084	0.78	0.39	0.21

случае “дезактивация” аминогрупп в результате действия этих факторов рассматривается как одна из главных причин понижения предельной конверсии α_∞ эпоксидных групп при отверждении наполненной аэросилом А-175 композиций, на что указывают данные, приведенные в табл. 1. Значения α_∞ рассчитаны из площади ДТА-кривых, полученных в динамическом режиме при скорости нагревания 2.5 град/мин: $\alpha_\infty = Q_{\infty,\phi}/Q_\infty$, где $Q_{\infty,\phi}$ – тепловой эффект реакции отверждения наполненной композиции. Учитывая полученные результаты, значение параметра $W_{1,eff}$ в первом приближении может быть определено как $W_{1,eff} = W_1 \alpha_\infty$, где W_1 – заданное соотношение эпоксид–амин (в нашем случае $W_1 = 0.5$). Значения $W_{1,eff}$ и $W_{2,eff}$ для композиций, наполненных аэросилом А-175, приведены в табл. 1.

В случае композиций, наполненных гидрофобизированным МАС-200м, предельная конверсия не зависит от степени наполнения и лежит в узком интервале значений 0.98 ± 0.01 , т.е. практически не отличается от единицы. С учетом этого эффективные значения $W_{1,eff}$ и $W_{2,eff}$ для этих композиций приняты равными соответствующим значениям для ненаполненной системы ($W_1 = 0.50$, $W_2 = 0.14$).

Принято считать, что на начальных стадиях процесс протекает с образованием преимущественно линейного полимера [7, 19, 20], т.е. на этой стадии основной вклад в формирование эпоксидного полимера вносит реакция эпоксид–первичный амин. С учетом сказанного можно принять, что $\alpha_2 \rightarrow 0$, $\alpha_1 \rightarrow \alpha$, и это существенно упрощает анализ уравнения (3), которое в данном случае можно записать в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = [k_{c,\Sigma} W_{1,eff} - k_{c,\Sigma} (1 - p_\Sigma) \alpha] (1 - \alpha) (W_{2,eff} + \alpha) \mathcal{D}_0^2 \quad (4)$$

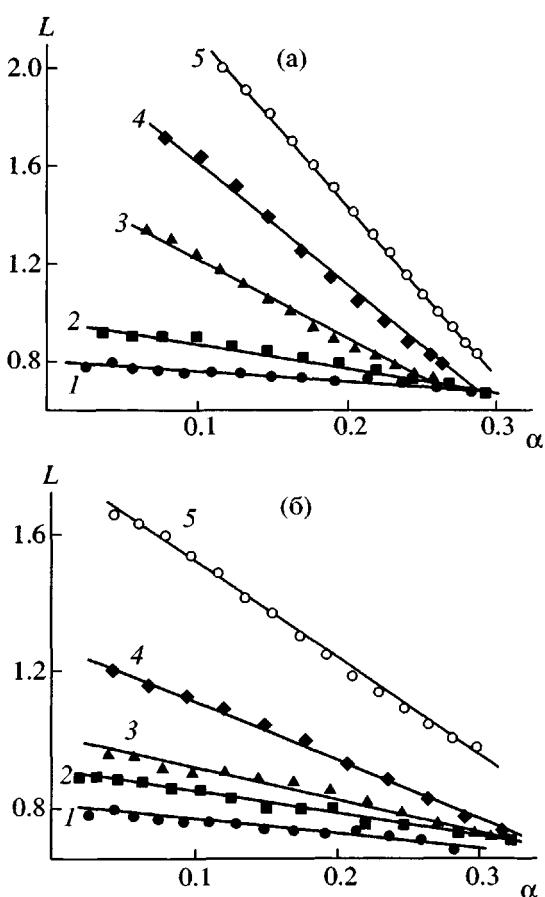


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости отверждения L от конверсии α для композиций ЭД-20-МФДА, наполненных А-175 (а) и МАС-200м (б). Содержание наполнителя 0 (1), 2.5 (2), 5 (3), 10 (4) и 15 мас. % (5).

На рис. 2 представлены зависимости приведенной скорости отверждения L ($L = d\alpha/dt/(1 - \alpha)(W_{2,eff} + \alpha)\mathcal{E}_0^2$) от степени конверсии эпоксидных групп α для начальных стадий процесса ($\alpha < 0.3$). Как следует из рисунка, в этой области превращений

Таблица 2. Значения кинетических параметров отверждения ЭД-20-МФДА в присутствии аэросила А-175 (числитель) и МАС-200м (знаменатель)

φ , мас. %	$k_{c,\Sigma} \times 10^3$, л ² /моль ² мин	p_Σ
0	1.23 (1.62)*	0.77 (0.72) [21]
2.5	2.16/1.92	0.53/0.67
5	3.46/2.04	0.38/0.59
10	5.41/2.65	0.17/0.33
15	7.47/3.70	0.003/0.22

* Значение, полученное путем решения системы дифференциальных уравнений (1) с использованием методов численного интегрирования [16].

экспериментальные данные для всех исследованных систем надежно описываются прямой в координатах $L - \alpha$ (коэффициент парной корреляции не ниже 0.99). Свободный член линейной зависимости включает константу $k_{c,\Sigma}$, а угловой коэффициент $-k_{c,\Sigma}$ и параметр p_Σ . Методом наименьших квадратов рассчитаны кинетические параметры $k_{c,\Sigma}$ и p_Σ уравнения (4), значения которых приведены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что введение аэросила приводит к повышению эффективной константы скорости реакции $k_{c,\Sigma}$, что подтверждает сделанные выше выводы об ускоряющем влиянии использованных аэросилов на расход эпоксидных групп. Наиболее заметно этот эффект наблюдается для композиций ЭД-20-МФДА, наполненных аэросилом А-175. Необходимо отметить, что найденное таким способом значение константы скорости для случая $\varphi = 0$ хорошо согласуется с величиной, полученной путем численного интегрирования системы дифференциальных уравнений (1) для ненаполненных композиций [16], а значение параметра p_Σ практически совпадает с величиной 0.72, приведенной в работе [21].

Как следует из данных табл. 2, увеличение эффективной константы скорости отверждения в присутствии наполнителей сопровождается понижением параметра p_Σ , что особенно заметно для композиций, наполненных аэросилом А-175.

Параметр p_Σ , который численно равен отношению констант скорости реакций эпоксид–вторичный амин/эпоксид–первичный амин, по существу характеризует относительную реакционную способность аминных групп в реакциях раскрытия эпоксидного цикла. Считается, что это отношение, зависящее в общем случае от природы реагентов [17], для заданной системы является величиной постоянной. С учетом этого полученные нами результаты о зависимости параметра p_Σ от содержания наполнителя являются несколько неожиданными. Вопрос о причинах наблюдаемого явления требует дополнительного изучения и в рамках настоящей статьи остается открытым. Можно лишь сделать некоторые предположения о возможных причинах понижения параметра p_Σ в наполненных системах. По-видимому, речь идет не столько о кардинальном понижении реакционной способности вторичных аминогрупп по отно-

шению к первичным, сколько о перераспределении вклада реакций, протекающих в объемной фазе и в поверхностном слое, в суммарный процесс формирования полимерной матрицы. По мере повышения содержания наполнителя в системе все большая часть олигомерной композиции переходит в структуру поверхностного адсорбционного слоя, в связи с чем вклад соответствующих процессов в формирование эпоксидного полимера возрастает. При этом, учитывая возможность образования нереакционноспособных комплексов амин–гидроксил в результате связывания высокобисновых вторичных аминогрупп с поверхностными группами ОН (эффект поверхностного автоингибиования), можно предположить, что реакция эпоксид–амин в поверхностном слое ограничивается стадией эпоксид–первичный амин и сопровождается формированием преимущественно линейного полимера. Образование разветвленных полимерных цепей и формирование пространственно сплошной полимерной сетки, в основе которой лежит реакция эпоксид–вторичный амин, преимущественно протекает в объеме отверждающейся системы. При таком подходе параметр r_Σ отображает по существу понижение вклада адсорбционно–связанных вторичных аминогрупп в суммарный процесс расходования эпоксидных групп в системе. Очевидно, что этот эффект будет выражен тем сильнее, чем выше степень наполнения и чем выше активность (адсорбционная способность) наполнителя по отношению к аминным группам, т.е. в данном случае для систем, наполненных аэросилом А-175. С учетом такого влияния наполнителя на реакцию эпоксид–амин следует ожидать уменьшения предельной конверсии эпоксидных групп (что, как отмечалось выше, наблюдается для систем, наполненных А-175) и формирования дефектной полимерной матрицы с пониженной концентрацией эффективных узлов сшивки. Последнее подтверждается результатами, полученными при изучении влияния аэросилов А-175 и МАС-200м на термомеханические свойства эпоксидных полимеров [22]. Показано, что введение аэросила А-175 приводит к понижению температуры стеклования эпоксидного полимера, в то время как в присутствии гидрофобизированного МАС-200м температура стеклования возрастает по мере наполнения системы.

Анализ кинетики расходования эпоксидных групп при отверждении наполненных аэросилами систем в области невысоких степеней конверсии ($\alpha < 0.30$) в рамках уравнения (4) был проведен в предположении, что увеличение вязкости исходной олигомерной композиции вследствие структурирующего действия наполнителей заметно не влияет на кинетику процесса. Из полученных данных следует, что на начальных стадиях отверждения взаимодействие эпоксидных и аминных групп, как и в случае ненаполненных композиций ЭД-20–МФДА [16], является кинетически контролируемым процессом. Отметим, что введение 15 мас. % аэросила А-175 приводит к повышению вязкости олигомерной композиции в 105 раз, МАС-200м – в 23 [15].

Наиболее вероятной причиной кинетически контролируемого протекания реакции эпоксид–амин в системах, физически структурированных вследствие введения аэросилов, является образование под воздействием наполнителя особой микроструктуры реакционной среды. Элементами структуры таких композиций выступают микрообласти, представляющие собой агрегаты (кластеры) из частиц наполнителя [11, 23]. Наличие таких агрегатов и локализация в них олигомерной фазы могут приводить к увеличению скорости реакции отверждения за счет повышения локальной концентрации реагирующих эпоксидных, аминных и гидроксильных групп.

По мере убывания локальной концентрации реагирующих групп усиливается действие диффузационного фактора, как за счет физического структурирования системы наполнителем, так и за счет возрастания степени сшивки образующейся эпоксиаминной сетки. Считается [17, 18, 24], что диффузионный контроль реакции эпоксид–амин имеет место лишь на глубоких стадиях отверждения – на стадии стеклования ($\alpha > 0.55–0.75$), когда большинство реакционных групп зафиксировано в трехмерной сетке, и их подвижность существенно ограничена.

Полученные нами данные указывают на то, что как и в случае ненаполненной композиции ЭД-20–МФДА [16], диффузионные ограничения при отверждении наполненных композиций начинают заметно сказываться задолго до точки геля – при конверсии $\alpha \approx 0.3$, и адекватное описание кинетики процесса в этом случае возможно толь-

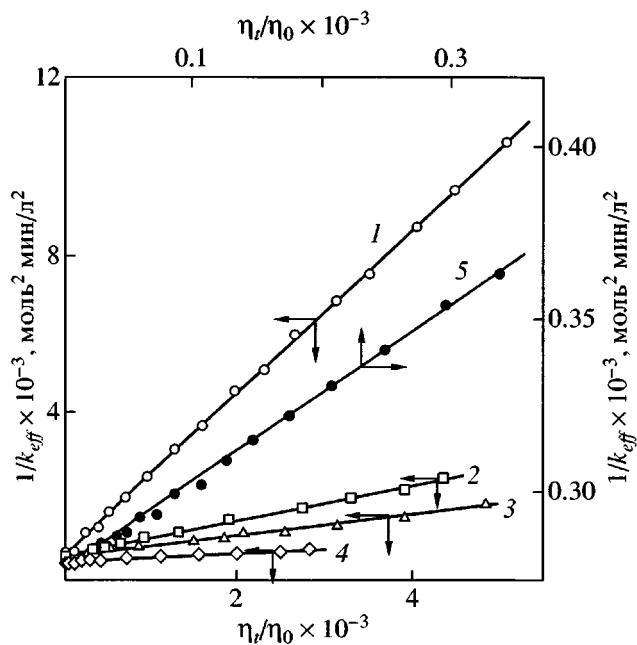


Рис. 3. Зависимость $1/k_{eff}$ от приведенной вязкости реакционной среды при отверждении композиции ЭД-20-МФДА-МАС-200м ($\alpha = 0.30-0.60$). Содержание наполнителя 0 (1), 2.5 (2), 5 (3), 10 (4) и 15 мас. % (5).

ко с учетом диффузионных ограничений, связанных с понижением подвижности реакционноспособных групп в ходе отверждения и перехода реакции в область диффузионного контроля. В данном случае эффективная константа скорости k_{eff} будет определяться соотношением истинной константы скорости k_c , зависящей от природы реагентов, и диффузионной константы k_d , характеризующей скорость переноса (диффузию) реагентов в зону реакции.

Влияние диффузионного фактора на кинетику отверждения можно учесть в рамках модели Франка-Рабиновича [24], в соответствии с которой эффективная константа скорости k_{eff} связана с кинетической k_c и диффузионной k_d константами соотношением

$$1/k_{eff} = 1/k_c + 1/k_d \quad (5)$$

Учитывая, что формирование полимерной сетки сопровождается повышением вязкости, в качестве меры физического структурирования системы и критерия оценки влияния диффузионных ограничений на кинетику процесса можно использовать значение эффективной вязкости [12, 20]. При этом важное значение имеет выбор

функциональной зависимости диффузионной константы k_d от вязкости. Для ненаполненной эпоксидно-аминной композиции ЭД-20-МФДА хорошее согласие между экспериментом и расчетом получено при использовании простого соотношения между константой k_d и эффективной вязкостью η отверждающейся системы $k_d \sim 1/\eta$ [16].

В случае наполненных систем, как показывают полученные результаты, зависимость между кинетическими параметрами и вязкостью отверждающейся композиции имеет более сложный и в целом нелинейный характер. В работе [25] для описания зависимости диффузионной константы полимеризационного процесса от вязкости среды использована обратностепенная зависимость $k_d \sim (1/\eta)^n$, где n – показатель степени, величина которого лежит в пределах 0.4–1.0. В настоящей работе оценка зависимости диффузионной константы k_d от вязкости для наполненных систем ЭД-20-МФДА проводится с помощью уравнений вида

$$k_d/k_{d,0} = (\eta_0/\eta_t)^n, \quad k_d = k_{d,0}(\eta_0/\eta_t)^n, \quad (6)$$

где $k_{d,0}$ – значение диффузионной константы в начальный момент времени $t = 0$; η_0 – исходная вязкость композиции ($t = 0$); η_t – значение эффективной вязкости отверждающейся композиции в момент t . Формулы (6) функционально связывают диффузионную константу k_d с вязкостью исходной олигомерной композиции, отображая при этом динамику изменения k_d в процессе отверждения. С учетом уравнений (6) выражение (5) приобретает вид

$$1/k_{eff} = 1/k_c + 1/[k_{d,0}(\eta_0/\eta_t)^n] = 1/k_c + 1/k_{d,0}(\eta_t/\eta_0)^n \quad (7)$$

Отсюда следует, что в зависимости от соотношения величин k_c и $k_{d,0}(\eta_0/\eta_t)^n$ отверждение уже на начальных стадиях может быть как кинетически, так и диффузионно контролируемым процессом.

На рис. 3 приведены зависимости $1/k_{eff} - (\eta_t/\eta_0)$ для композиций, наполненных МАС-200м. Эти зависимости получены при наложении друг на друга соответствующих временных зависимостей k_{eff} , найденных путем решения уравнения (3), как описано в работе [16], и реокинетических зависимостей $\eta_t - t$, взятых из работы [15]. Данные, представленные на рис. 4, охватывают область

превращения эпоксидных групп $\alpha = 0.3\text{--}0.6$, т.е. вплоть до точки геля. Как видно, зависимость $1/k_{eff} - (\eta_t/\eta_0)$ для наполненных МАС-200м композиций имеет линейный характер (коэффициент парной корреляции для всех исследуемых систем не ниже 0.98) с $n = 1$. Рассчитанное из графической зависимости значение k_c при этом хорошо согласуется с приведенными в табл. 2 значениями константы $k_{c,\Sigma}$ реакции ЭД-20 с МФДА в области $\alpha < 0.30$.

В случае композиций, наполненных аэросилом А-175, зависимость $1/k_{eff} - (\eta_t/\eta_0)$ удобно представить в виде уравнения

$$\ln(1/k_{eff} - 1/k_c) = \ln(1/k_{d,0}) + n \ln(\eta_t/\eta_0) \quad (8)$$

Результаты расчета для наполненных А-175 композиций представлены на рис. 4 в координатах уравнения (8). Найденные значения показателя степени приведены в табл. 3 и хорошо согласуются с данными работы [25]: при $\phi = 2.5\text{--}10\%$ значение $n = 0.46\text{--}0.50$ и повышается до единицы для максимально наполненной композиции ($\phi = 15$ мас. %). При этом независимо от содержания А-175 выполняется граничное условие $\lim k_{eff} = (1.25 \pm 0.20) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ мин}$ при $(\eta_t/\eta_0) \rightarrow 1$.

В табл. 3 приведены также рассчитанные из уравнений (7) и (8) значения диффузионной константы $k_{d,0}$. Для всех исследованных систем значение константы $k_{d,0}$ на три порядка превышает константу скорости самой реакции $k_{c,\Sigma}$ (табл. 2). Такое высокое значение $k_{d,0}$ указывает на наличие клеточного эффекта в исследуемых системах. Константа $k_{d,0}$ в данном случае характеризует удельную скорость диффузии функциональных групп через эффективное сечение реакционной системы. Поскольку процессы переноса в условиях клеточного эффекта протекают в объеме локализированных реакционных зон ("клеток"), эффективное сечение реакционной системы будет определяться количеством "клеток" и возрастать при его увеличении [26]. Вероятно, этим можно объяснить на первый взгляд противоречивый результат, указывающий на возрастание константы скорости переноса $k_{d,0}$ при увеличении степени наполнения композиции ЭД-20-МФДА аэросилами до 10 мас. % (табл. 3). Относительно близкие значения $k_{d,0}$ для наполнителей с принципиально отличающейся поверхностью могут указывать на то, что наблюдаемая закономерность в первую очередь связана со струк-

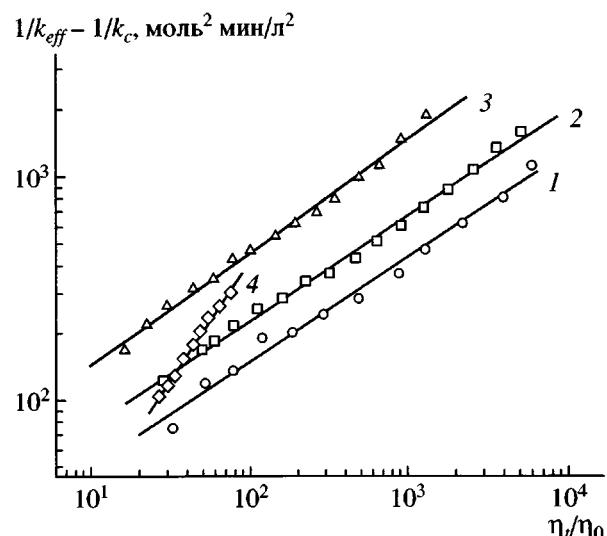


Рис. 4. Логарифмическая зависимость $(1/k_{eff} - 1/k_c)$ от приведенной вязкости среды при отверждении композиции ЭД-20-МФДА-А-175 ($\alpha = 0.30\text{--}0.60$). Содержание наполнителя 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 мас. % (4).

турными изменениями в олигомерной системе при введении наполнителя.

Реологические исследования показывают [27], что по характеру реологических кривых композиции ЭД-20 со степенью наполнения аэросилом $\phi = 10$ мас. % являются промежуточными между свободнодисперсными (жидкообразными) и твердообразными системами коагуляционного типа. Для свободнодисперсных систем ($\phi < 10$ мас. %) повышение концентрации дисперсной фазы ведет к увеличению общего числа не связанных между собой кластеров из частиц наполнителя и олигомерного связующего, а в кинетическом отношении – к росту числа локализованных микрообластей ("клеток"), что и отражается на константе $k_{d,0}$: введение 10 мас. % аэросила в реакци-

Таблица 3. Значения параметров n и $k_{d,0}$ уравнения (7), рассчитанные в области $\alpha = 0.3\text{--}0.6$ для композиций ЭД-20-МФДА

ϕ , мас. %	n	$k_{d,0}$, $\text{л}^2/\text{моль}^2 \text{ мин}$
0	1.0	0.52
2.5	0.46/1.0	3.48/2.46
5	0.47/1.0	4.14/4.03
10	0.50/1.0	5.22/6.05
15	1.0/1.0	1.61/3.97

Примечание. Числитель – А-175, знаменатель – МАС-200м.

онную систему сопровождается увеличением $k_{d,0}$ на порядок по сравнению с ненаполненной системой.

Образование сплошной коагуляционной структуры в системах с высоким содержанием аэросила ($\varphi = 12.5\text{--}15$ мас. %), в которых большая часть олигомерной фазы связана с наполнителем, сопровождается заметным понижением $k_{d,0}$ – до 1.61 л²/моль² мин в случае композиций с А-175 и до 3.97 л²/моль² мин для композиций с МАС-200м. Это указывает на изменение топологии процесса в высоконаполненных системах и на возможность диффузионного контроля реакции в этом случае уже на начальных стадиях.

Таким образом, кинетика эпоксиаминной конденсации на глубоких стадиях отверждения ($\alpha = 0.30\text{--}0.60$) в высокоструктурированных наполненных системах может быть описана в рамках модели “клетки”, а эффективная константа скорости реакции эпоксид–амин k_{eff} представлена в виде функции фактора вязкости среды (η/η_0) и константы переноса реакционных групп в исходной олигомерной композиции $k_{d,0}$. При этом установлен немонотонный характер зависимости диффузионной константы $k_{d,0}$ от степени наполнения композиции, свидетельствующий о структурных изменениях реакционной системы при ее переходе из свободнодисперской в объемно-структурную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.
2. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Липатова Ю.С. М.: Химия, 1991. Т. 1.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990.
4. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
5. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носов Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 612.
6. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носов Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1080.
7. Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Попова Н.Г., Носалевич И.М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2601.
8. Garton A., Stevenson W., Wang S.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 5. P. 1377.
9. Нечитайло Л.Г., Калинкин А.С., Петъко И.П., Пилипенко Т.И., Чехута О.М. // Композиционные полимерные материалы. 1991. № 39. С. 7.
10. Брык И.Т. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Сб. статей. 1982. Вып. 14. С. 64.
11. Деев И.С., Кобец Л.П. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 650.
12. Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 624.
13. Ланцов В.М., Строганов В.Ф., Абдарахманова Л.А., Михальчук В.М., Сидоренко Е.В., Иржак В.И., Зайцев Ю.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 409.
14. Смирнов Ю.Н., Джавадян Э.А., Голодкова Ф.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1031.
15. Закордонский В.П., Складанюк Р.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1173.
16. Закордонский В.П., Складанюк Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1104.
17. Rozenberg B.A. // Epoxy Resins and Composites. 1986. V. 2. P. 113.
18. Chern C.S., Poehlein G.W. // Polym. Eng and Sci. 1987. V. 27. № 11. P. 788.
19. 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.
20. Малкин Ф.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
21. Когарко И.С., Тополкараев В.А., Трофимова Г.М., Иванов В.В., Берлин Ал.Ал., Новиков Д.Д., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 756.
22. Закордонський В., Складанюк Р. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хімічна. 2000. Вип. 39. С. 303.
23. Шамурина М.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Высотский В.В. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 385.

24. Havliček I., Dušek K. // Proc. 9 Discuss. Conf. "Crosslinked Epoxides". Prague, 1986. P. 417.
25. Pryor W.A., Morcved E.H., Bicley H.T. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 12. P. 1999.
26. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых процессов. М.: Химия, 1986.
27. Складанюк Р.В., Закордонский В.П. // Тез. докл. IX Укр. конф. по высокомолекулярным соединениям. Киев, 2000. С. 134.

Influence of Physical Networking on the Kinetics of the Epoxy + Amine Reaction in Filled Systems

R. V. Skladanyuk* and V. P. Zakordonskii**

*Stefanyk Pre-Carpathian University,
ul. Shevchenko 57, Ivano-Frankovsk, 76000 Ukraine

**Lvov National University,
ul. Kirilla i Mefodiya 6, Lvov, 79005 Ukraine

Abstract—The influence of aerosils with hydroxylated (A-175) and methylated (MAS-200m) surface on the kinetics of the reaction of an epoxy oligomer with diamine was studied by the DTA technique. It was shown that the introduction of aerosils increases the initial rate of cure of the epoxy–amine system. It was found that the reaction of epoxy with amino groups at the initial curing step ($\alpha < 30$) in filled systems is a kinetically controlled process. At deeper steps of curing of filled systems ($\alpha = 0.30\text{--}0.60$), the kinetics of epoxy–amine condensation is described in terms of the cage model, and the effective rate constant depends on the viscosity of the reaction medium.