

Х. А. АРУТЮНЯН, С. П. ДАВТЯН, Б. А. РОЗЕНБЕРГ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА ЭД-5 АМИНАМИ В РЕЖИМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ

При формировании изделий на основе эпоксидных связующих, характеризующихся высоким значением теплового эффекта реакции и низкой теплопроводностью системы, при определенных условиях реакция отверждения может протекать послойно, т. е. в режиме распространения фронта реакции (^{1, 4}). С целью выяснения закономерностей и разработки принципов регулирования режима отверждения и свойств получаемых изделий представляется важным исследовать процесс отверждения эпоксидных олигомеров в режиме распространения фронта реакции.

В данной работе разработана методика исследования процессов полимеризации и отверждения в режиме распространения фронта реакции и на примере взаимодействия эпоксидианового олигомера ЭД-5 с мета-фенилендиамином (м-ФДА) и с полиэтиленполиамином (ПЭПА), показано, что при определенных условиях имеет место стационарное распространение фронта отверждения и исследованы зависимости скорости стационарного распространения фронта реакции (V), максимальной скорости $(dT/dt)_{\max}$ от соотношения реагентов.

Очистка исходных реагентов описана в работах (^{5, 6}). Общий вид прибора для исследования процесса отверждения в режиме распространения фронта реакции представлен на рис. 1. С целью предотвращения конвекции реакционной смеси, отверждение вели в горизонтальном положении.

В качестве реакционных ампул использовали термостойкие фторопластовые трубки 1 с рабочим диаметром 30–40 мм и длиной 300–350 мм. С одного конца ампулы закрепляли малоинерционный нагреватель 2 (скорость нагрева 80–100 град/сек), а с другого конца Г-образную стеклянную трубку 3 для ввода реакционной смеси. Для измерения температуры стенки (температура, подаваемая на торцевую сторону реактора) спай хромель-копелевой термопары закрепляли в специальное отверстие нагревателя, а для измерения текущей температуры реакции — через отверстия в фторопластовом реакторе, расположенные через каждые 50–80 мм, вводили спай термопары в объем реактора и отверстия заклеивали эпоксидным клеем холодного отверждения. Реакционную смесь заливали в реактор, который помещали в специально сконструированный сосуд Дьюара 4 со сферическим пиллом 5. Крышка дьюара 6 снабжена двумя шлифованными отверстиями 7, 8. Отверстие 7 для вакуумирования оформлено в керне 9, а отверстие 8 для вывода термопар и шнура от нагревателя через паук 10. Сосуд Дьюара помещен в кожухе 11 с крышкой 12 и изолирован асбестовой тканью.

После помещения реакционной ампулы в сосуд Дьюара система вакуумировалась и микронагревателем задавалась необходимая температура на стенку. Сигнал записывался с помощью многоточечного ЭПП-09М. Количество эпоксидных групп в отвержденном образце определяли по методике (⁷).

На рис. 2 представлены профили изменения температуры во времени при взаимодействии ЭД-5 с м-ФДА и ПЭПА. Торцевая сторона реакцион-

ной ампулы нагревается до необходимой температуры от нагревателя, вследствие чего в близлежащих слоях смеси начинается реакция и выделившееся тепло путем теплопроводности передается в соседние слои, подогревая новые порции реакционной смеси, в которых в свою очередь начинается реакция, и таким образом фронт реакции отверждения распространяется до конца реакционной ампулы.

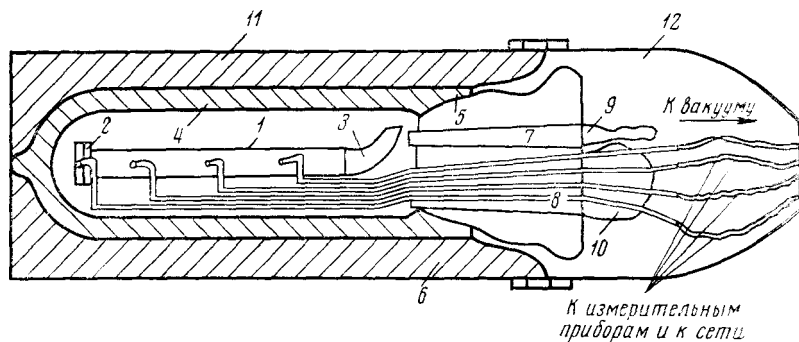


Рис. 1. Общий вид прибора

Начальный участок времени для обоих отвердителей характеризуется неустановившимся режимом фронта (предстационарный участок), после чего, как видно из рис. 2, фронт реакции переходит в стационарный режим. Оценка величины предстационарного времени (τ) из имевшихся экспериментальных данных с достаточной точностью не представляется возможной, поэтому здесь не приводятся данные по зависимости τ от исследованных параметров.

Как и следовало ожидать, после выхода фронта реакции на стационарный режим как текущая скорость реакции, так и предельная температура реакции в отдельных слоях реактора одинаковы, а это означает, что в каждом слое реагирует одинаковое количество эпоксидных групп. Действительно, химический анализ отвержденных образцов показывает, что во всех слоях реактора глубина превращения по эпоксидным группам одинакова и, как при адиабатической полимеризации (⁵, ⁶), достигает практически полной конверсии.

Зависимость толщины слоя ΔT_x (ширина зоны фронта) от отношения аминогрупп A_{01} к эпоксидным группам E_0 линейная и приблизительно может быть представлена следующим образом: $\Delta T_x = 0,12 - 0,04 A_{01}/E_0$ (см), где A_{01}/E_0 меняется от 0,5 до 2.

Сравнение величин V и $(dT/dt)_{\max}$ для исследованных систем показывает, что величина V для обоих отвердителей одна и та же, однако (рис. 3) в случае ПЭПА максимальная скорость выше. При этом, как видно из рис. 3, с увеличением концентрации м-ФДА (а) и ПЭПА (б) $(dT/dt)_{\max}$ и V растут. Найдено, что порядок скорости распространения фронта отверждения по концентрации амина и эпоксидных групп для обоих исследованных случаев равен 0,62 и 0,73 соответственно. Тогда в общем случае $V \sim A_{01}^{0,62} \cdot E_0^{0,73}$.

При малых концентрациях м-ФДА наблюдается отклонение найденной зависимости V от A_{01} . Так при $[м-ФДА] = 1$ мол/л $T_0 = 40-80^\circ \text{C}$ и температурах стенки до 300° , реакция отверждения не выходит на стационарную скорость, наблюдается затухающее распространение фронта, а при $[м-ФДА] < 1$ мол/л реакция вообще не протекает в условиях фронта. Увеличение начальной температуры реакционной системы приводит к возрастанию как $(dT/dt)_{\max}$, так и V . Однако величина $(dT/dt)_{\max}$ растет быстрее,

нежели V , поэтому при температурах выше 40° для ПЭПА и 80° для м-ФДА наблюдается заметное протекание реакции во всем объеме одновременно и переход в адиабатический режим. Подобный переход от послойного отверждения в объемное обусловлен невысокими значениями энергии активации протекающих реакций (^{5, 6}) (8—11 ккал).

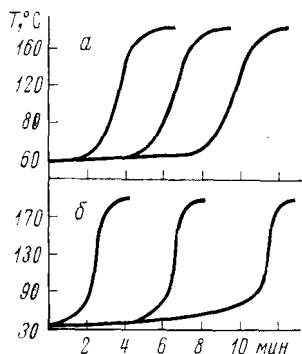


Рис. 2

Рис. 2. Профиль изменения температуры от времени. $a - A_{01}=2$ мол/л, $\Theta_0=3$ мол/л, $T_0=60^\circ$, $T_{ст}=200^\circ\text{C}$. $б - A_{01}=2,3$ мол/л, $\Theta_0=3$ мол/л, $T_0=30^\circ$, $T_{ст}=200^\circ\text{C}$

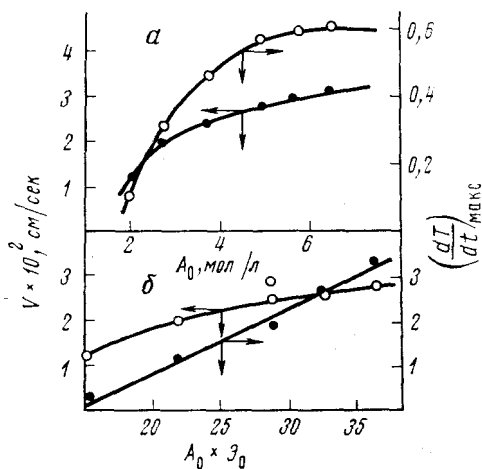


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость V и $(dT/dt)_{\max}$ от A_{01} (a) и $A_{01} \cdot \Theta_0$ ($б$)

Из изменяющихся экспериментальных данных аналогично работе (⁸) можно определить коэффициент теплопроводности λ . Для установившегося режима распространения фронта реакции, из уравнения теплопроводности имеем

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{c\rho V}{\lambda} \frac{dT}{dx} + \frac{Q}{\lambda} w = 0, \quad (1)$$

где c , ρ — теплоемкость и плотность реакционной смеси, λ — коэффициент теплопроводности, Q — тепловой эффект, w — скорость реакции, x — координата реакции.

Интегрируя уравнение (1) с краевым и начальным условиями $T=T_0$ при $x=0$, $T=T_\infty$ при $x \rightarrow \infty$, где T_0 , T_∞ — начальная и конечная температуры смеси, в зоне, где скорость реакции еще достаточно мала, получим

$$T - T_0 = \lg(T^* - T_0) \exp\left(\frac{Vc\rho}{\lambda} x\right)$$

здесь T^* — температура перехода процесса в адиабатический режим.

Или окончательно

$$\lg(T - T_0) = \lg(T^* - T_0) + \frac{Vc\rho}{2,3\lambda} x. \quad (2)$$

Для сравнения выражения (2) с экспериментальными данными, кривые зависимости T от x по выражению $x=Vt$ могут быть преобразованы в зависимость T от x .

В этих координатах экспериментальные данные хорошо спрямляются в соответствии с выражением (2). Определенное значение λ , по наклону угла, из разных опытов с учетом того, что $c=0,53$ кал/г·град $\rho=1,2$ град/см³ составляет $(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ кал/град·см·сек.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967. ² Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Н. Н. Творогов, Доклады юбилейной секции по высокомолекулярным соединениям, М., 1970, стр. 333. ³ Н. М. Чечило, Р. Я. Хвильвицкий, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 204, 1180 (1972). ⁴ С. П. Давтян, Х. А. Арутюнян и др., Тез. докл. на II Всесоюзн. конфер. по эпоксидным смолам и манометрам, Днепропетровск, 1974, стр. 172. ⁵ Х. А. Арутюнян, С. П. Давтян и др., Высокомолек. соед., т. А16, 2115 (1974). ⁶ Х. А. Арутюнян, С. П. Давтян и др., Высокомолек. соед., т. А17, 289 (1975). ⁷ Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. 1, М., «Мир», 1963, стр. 122. ⁸ Н. М. Чечило, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 214, 1131 (1974).