

## **Високомолекулярні сполуки**

*Руслан: Складанюк*

### **КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ**

#### **Вступ**

Епоксидні олігомери та продукти, які містять реакційоздатні епоксидні групи, є основою для створення найбільш перспективних і високотехнологічних полімерних матеріалів, в зв'язку з чим закономірності їх формування є об'єктом всестороннього вивчення. Детальне вивчення механізму модельних реакцій, які лежать в основі формування сітчастих епоксидних полімерів, вказує на складний характер цього процесу. Для реальних систем перебіг процесу формування сітчастого полімеру значною мірою залежить від дифузійних обмежень, пов'язаних з ростом в'язкості системи, внаслідок збільшення ступеня заповнення і молекулярної маси. Останнім часом особлива увага дослідників приділяється впливу факторів фізичного структурування на процеси одержання та властивості полімерів на основі епоксиаміних сіток. Утворення лабільної сітки за рахунок міжмолекулярної взаємодії суттєво впливає на реологічні і кінетичні закономірності формування сітчастої структури та властивості одержаних матеріалів. Роль фізичного структурування особливо помітна при формуванні наповнених епоксидних полімерів, де частинки наповнювача можуть виступати додатковими вузлами просторової сітки, а при достатній концентрації – утворювати суцільну просторову сітку коагуляційної природи, наявність якої буде визначати загальний рівень структурованості системи та в значній мірі впливати на перебіг реакції.

Тому вивчення впливу наповнювачів на реологічні та кінетичні закономірності формування епоксидних полімерів представляє собою актуальне завдання. Одержані при цьому результати можуть бути використані для розробки наукових підходів до прогнозованого регулювання складу олігомерної композиції, вибору оптимальних температурно-часових параметрів технологічного процесу з метою одержання матеріалів з необхідним комплексом експлуатаційних характеристик.

Мета роботи полягає у виявленні закономірностей впливу наповнювачів з вираженою структуруючою здатністю (аеросилів з різною природою поверхні) на кінетику вичерпання функціональних груп в реакції епоксидного олігомеру з діаміном та впливу фізичного структурування на динаміку формування сітчастої структури епоксидного полімеру, а також у створенні кінетичної моделі реакції епоксид-амін для наповнених олігомерних систем.

Завдання роботи полягало в тому, щоб дослідити вплив природи поверхні та концентрації аеросильного наповнювача на кінетику реакції епоксид-амін та на процес твердіння системи при взаємодії епоксидного олігомеру з ароматичним діаміном, дослідити реологічні властивості наповнених аеросилом олігомерних композицій та оцінити вплив фізичного структурування композиції на закономірності процесу гелеутворення, провести аналіз одержаних кінетичних даних в рамках механізму реакції епоксид-амін, враховуючи дифузійні обмеження зумовлені процесами хімічного та фізичного структурування, дослідити термомеханічні властивості та термічну стабільність епоксид-амінних сіток, сформованих у присутності аеросилу залежно від природи його поверхні та концентрації.

### **Експериментальна частина**

Для досліджень вибрано епоксид-амінні композиції на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 і м-фенілендіаміну (МФДА) при їх стехіометричному співвідношенні. Наповнювачем служив аеросил з різною природою поверхні - немодифікований (гідрофільний) А-175 та модифікований (гідрофобний) МАС-200м.

З метою контролю за швидкістю та глибиною перебігу реакції ЕД-20 з МФДА використано диференціальний термічний аналіз (Derivatograph Q-1500D) та ІЧ-спектроскопію (Specord M-80). Реологічні методи (Rheotest-21) використано для оцінки характеру фізичного структурування в системах епоксидна смола - наповнювач та для з'ясування кінетики структурування епоксид-амінних композицій.

Для оцінки структури епоксид-амінних полімерних сіток, сформованих в присутності аеросилу, використано термомеханічний аналіз (ТМА). Дослідження проводились на модифікованому приладі «Heckert» для визначення теплостійкості полімерних матеріалів в режимі одноосного стиснення. Термічну стабільність наповнених епоксид-амінних полімерів вивчали методами ІЧ-спектроскопії та диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ) (Derivatograph Q-1500D).

## Результати дослідження

### Кінетична модель реакції епоксид-амін в умовах формування сітчастого полімеру

Оскільки взаємодія епоксидних сполук з ароматичними амінами досить точно описується сукупністю автокаталітичних реакцій епоксид (Е) - первинний амін ( $A_1$ ) - гідроксил (С) та епоксид - вторинний амін ( $A_2$ ) - гідроксил:



Кінетику цього процесу можна описати системою диференціальних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} d\alpha/dt &= k_c[(W_1 - \alpha_1) + p(\alpha_1 - \alpha_2)](1 - \alpha)(W_2 + \alpha)E_0^2; \\ d\alpha_1/dt &= k_c(W_1 - \alpha_1)(1 - \alpha)(W_2 + \alpha)E_0^2; \\ d\alpha_2/dt &= k_c p(\alpha_1 - \alpha_2)(1 - \alpha)(W_2 + \alpha)E_0^2, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

де  $k_c$  - кінетична константа процесу;

$\alpha$  - сумарний ступінь конверсії епоксидних груп в ході процесу;  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  - ступінь перетворення епоксиду при взаємодії з первинним і вторинним аміном відповідно;

$p = k_2/k_1 = 0.72$  - співвідношення відповідних кінетичних констант;

$W_1 = A_{1,0}/E_0$ ,  $W_2 = C_0/E_0$  - співвідношення початкових концентрацій амінічних і епоксидних, гідроксильних та епоксидних груп відповідно.

Наведена система диференціальних рівнянь (1) не враховує того факту, що при взаємодії діепоксидів з діамінами відбувається перехід системи з в'язкотекучого стану в твердоподібний. Це зумовлює появу дифузійних обмежень внаслідок підвищення в'язкості системи та пониження рухливості реакційноздатних груп в ході реакції, що проявляється в зменшенні ефективної константи швидкості реакції.

Для опису кінетики взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з МФДА з урахуванням в'язкісного фактору виходили з поняття «ефекту клітки». Ефективна константа швидкості реакції епоксид-амін ( $k_{\text{eff}}$ ) та в'язкість системи ( $\eta$ ) в даному випадку зв'язані наступним співвідношенням:

$$1/k_{\text{eff}} = 1/k_c + 1/k_d = 1/k_c + \eta/B \quad (2)$$

де  $B = k_1 \eta = \text{const}$ ;

$k_d$  - дифузійна константа швидкості процесу.

Оскільки, при використанні виразу (2) з'являється нова змінна  $\eta$ , то в систему (1) слід включити вираз для часової залежності в'язкості у вигляді рівняння:

$$d\eta/dt = k_\eta \eta_0 \exp(k_\eta t) \quad (3)$$

де  $k_{11}$  - реокінетична стала,  $\eta_0$  - постійна, яка дорівнює вихідному рівню в'язкості композиції.

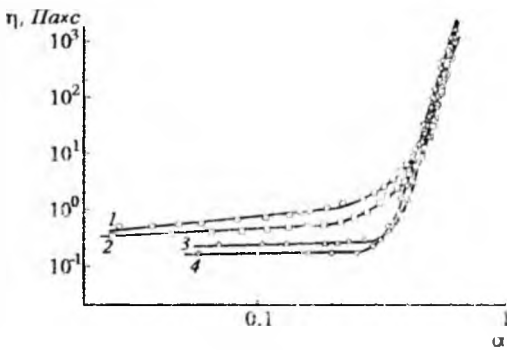


Рис.1. Логарифмічна залежність в'язкості системи ЕД-20-МФДА від ступеня конверсії епоксидних груп при 323 (1), 333 (2), 343 (3) і 353 (4) К

При виборі вигляду залежності (3) виходили з одержаних реокінетичних даних, які показують, що зміна в'язкості системи в процесі взаємодії ЕД-20 з МФДА описується за допомогою простого експоненціального рівняння

Для перевірки запропонованої моделі проведено комплексне вивчення процесу взаємодії ЕД-20 з МФДА за

допомогою методів ДТА, ротаційної віскозиметрії та ІЧ-спектроскопії. Порівняння результатів ротаційної віскозиметрії та даних ІЧ-спектроскопії вказують на взаємозв'язок характеру зміни в'язкості системи  $\eta$  зі ступенем конверсії епоксидних груп  $\alpha$  (рис.1). Існує область ступенів перетворення  $\alpha \leq 0,3$ , при якій в'язкість системи відносно слабо залежить від ступеня конверсії епоксидних груп.

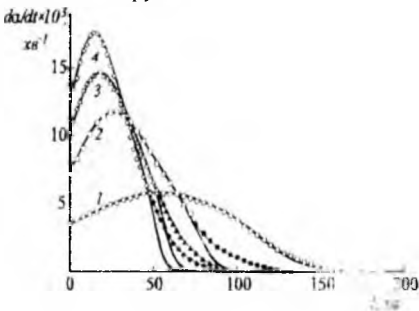


Рис.2. Експериментальні (точки) і розраховані (суцільна лінія) часові залежності швидкості взаємодії ЕД-20 з МФДА при 333 (1) 343 (2), 348 (3) та 353 К (4).

Вичерпання епоксидних груп на даній стадії процесу відбувається переважно по реакції епоксид - первинний амин, реакція протікає в кінетичній області і супроводжується в основному утворенням лінійного полімеру. Подальше зростання ефективної в'язкості вказує на перехід системи в область формування сітчастого полімеру. В цих умовах вже незначне підвищення ступеня конверсії епоксидних груп веде до різкого підвищення в'язкості системи. На рис.2 приведені залежності швидкості вичерпання епоксидних

груп  $dc/dt - t$ , одержані методом ДТА за швидкістю теплового розкладу (точки), і залежності  $dc/dt - t$ , розраховані із системи диференціальних рівнянь (1) (суцільні лінії). Розрахунок був проведений з використанням методу Рунге-Куты та четвертого порядку. Кінетичні параметри  $k_c$  і  $V$  одержані шляхом підбору (табл.1). Із температурної залежності константи  $k_c$  розраховано значення ефектвної енергії активації хімічної реакції, яка складає 54 кДж/моль епоксидних груп і добре узгоджується з літературними даними.

Таблиця 1  
Значення кінетичних параметрів  $k_c$  і  $V$  при різних температурах

T, K	333	343	348	353
$k_c \times 10^3, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$	1,62	3,23	4,02	4,82
$V \times 10^1, \text{л}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$	2,04	13,22	29,67	67,02

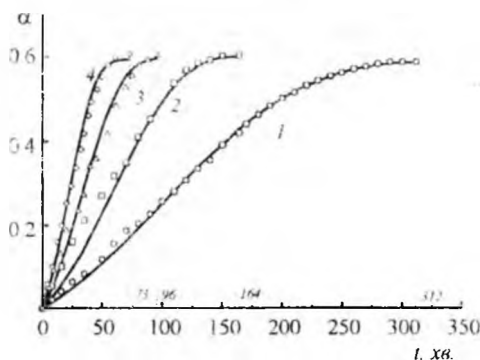


Рис. 3 Залежності сумарного ступеня перетворення епоксидних груп  $\alpha$  при взаємодії ЕД-20 з МФДА за рівняннями (1) (суцільна лінія) та значення  $\alpha$  за даними ІЧ-спектроскопії точки при температурі 323 (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4) К

достатньою надійністю описує автокаталітичний процес вичерпання епоксидних груп в реакціях з первинним та вторинним аміном до значень конверсії епоксидних груп  $\alpha \approx 0,6$ , що відповідає гел-точці і втрапі системою гел-точкою (час досягнення гел-точкою на рис. 3 показаний крижованою лінією). Відхилення розрахункових

Шляхом чисельного інтегрування системи рівнянь (1) розраховані значення  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$ . Залежності сумарного ступеня перетворення епоксиду  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$  (суцільні лінії) та значення, одержані з допомогою ІЧ-спектроскопії (точки) добре узгоджуються між собою (рис.3). Таким чином, запропонована кінетична модель у вигляді системи диференціальних рівнянь (1), з урахуванням залежності константи швидкості від в'язкості системи (2), з

значень від експериментальних для всього масиву даних не перевищує 3%. Суттєве відхилення розрахункових значень  $\ln \alpha / dt - t$  від знайдених експериментально спостерігається лише в стані гелю ( $\alpha > 0,6$ ), де визначальними стають релаксаційні процеси. В цій ділянці процес вичерпання епоксидних груп описується експоненціальним рівнянням Авраамі-Ерофєєва для твердофазних реакцій (виділені ділянки на кінетичних кривих, рис 2).

Описана модель взаємодії ЕД-20 з МФДА, передбачає взаємозв'язок кінетичних параметрів процесу з в'язкістю системи - показником, який з одного боку відображає структурно-кінетичні особливості формування сітчастої структури полімеру, а з іншого - характеризує рівень дифузійних обмежень при пропіканні реакції. У випадку наповнених систем в'язкість є інтегральною структурною характеристикою системи, яка враховує як ступінь зшивки за рахунок утворення ковалентних хімічних зв'язків, так і рівень фізичного структурування системи зумовлений формуванням просторової фізичної сітки коагуляційної природи, вузлами якої виступають частинки наповнювача.

На рис 4 приведені реокінетичні криві зміни в'язкості системи в процесі взаємодії ЕД-20 з МФДА, що одержані методом ротажної віскозиметрії при швидкості деформації  $90 \text{ с}^{-1}$  та температурі 333 К. Часова залежність в'язкості системи при взаємодії ЕД-20 з МФДА (рис.4 (а,б); крива 1) відображає поетапний механізм процесу формування тривимірної епокси-амінної сітки, який включає: стадію переважного формування лінійного полімеру, стадію утворення просторово зшитих агрегатів (мікрогелю)

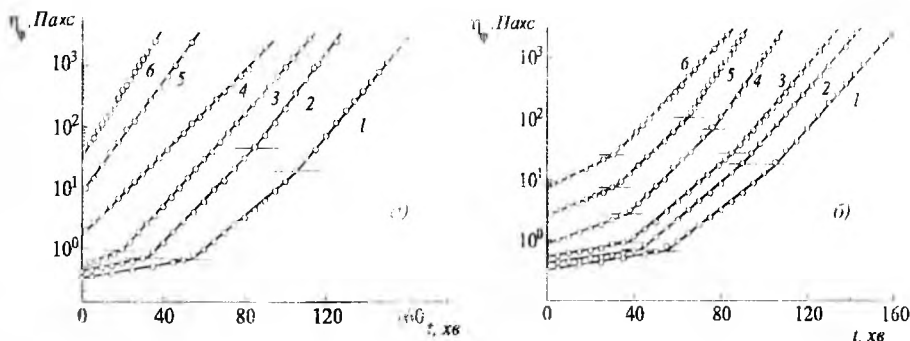


Рис 4. Часові залежності в'язкості систем ЕД-20-МФДА, наповнених А-175 (а) та МАС-20 (б) в процесі тверднення при 333 К при вмісті наповнювача: 1 - 0; 2 - 2,5; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 12,5 та 6 - 15%

та стадію формування суцільної тривимірної структури. Кожній із зазначених стадій на кривих залежностях в'язкість - час в напівлогарифмічних координатах відповідає прямолинійна ділянка. Вплив аеросилу на взаємодію ЕД-20 з МФДА проявляється в зростанні реокінетичної константи початкової стадії процесу (кутовий коефіцієнт напівлогарифмічної залежності в'язкість - час ( $\ln \eta_{sp}/t$ )) та поступовому згладжуванню стадійності процесу по мірі збільшення концентрації дисперсної фази. Збільшення концентрації А-175 та МАС-200м дозволяє відмінність кінетичних параметрів окремих стадій процесу формування шпалеру, а введення значних кількостей цих наповнювачів ( $\phi \geq 10\%$ ) може вже на початкових стадіях надати процесу тверднення характер, подібний до початкових стадій для ненаповнених або малонаповнених систем (рис. 4а, крива 4а; рис 4б крива 6). Значення реокінетичної константи початкової стадії процесу при цьому будуть співмірними зі значеннями констант для заключних стадій тверднення низьконаповнених композицій.

Для початкових стадій процесу, в яких основний вклад в загальний рівень в'язкості вносить фізичне структурування, встановлено взаємозв'язок між величиною реокінетичної константи та рівнем в'язкості вихідної композиції у вигляді наступного рівняння:

$$\ln(k_{\eta}) = \ln(k_{\eta 0}) + C\phi_{V, \max} (1 - \eta_0 / \eta_{\phi 0}),$$

де  $k_{\eta}$  - реокінетична константа швидкості затвердіння наповненої композиції;

$k_{\eta 0}$  - реокінетична константа отверднення ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА;

C - стала;

$\phi_{V, \max}$  - гранична об'ємна частка наповнювача в композиції, при якій система деформується без порушення суцільності тіла та ефектів зриву стаціонарності течії при заданій швидкості деформації  $90\text{с}^{-1}$ ;

$\eta_0$  - вихідна в'язкість ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА;

$\eta_{\phi 0}$  - вихідна в'язкість композиції ЕД-20-МФДА при ступені наповнення аеросилом, рівному  $\phi$ .

Додаткове структурування полімерної системи за рахунок зшивок фізичної природи сприяє більш ранньому переходу системи із в'язкопругого у в'язкопружний стан – стан гелю. Аналіз одержаних результатів показує, що час досягнення гелю-точки  $t^*$  суттєво залежить від ступеня наповнення та природи поверхні наповнювача (табл. 2). При цьому існує чітко виражена, обернено пропорційна залежність між часом гелееутворення  $t^*$  та вихідним рівнем в'язкості наповненої оліомерної композиції  $\eta_{\phi 0}$ .

Встановлено зменшення критичної конверсії епоксидних груп в точці гелю ( $\alpha^*$ ) по мірі посилення фізичного структурування системи, зумовленого збільшенням концентрації наповнювача (табл.2). Критичне значення в'язкості системи  $\eta^*$  у гелі-точці практично не залежить від природи наповнювача, його вмісту в композиції і дорівнює  $(5,38 \pm 0,95) \times 10^3$  Па·с. Для ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА ця величина дещо нижча -  $(4,26 \pm 0,16) \times 10^3$  Па·с. У випадку ненаповненої композиції ЕД-20-МФДА положенню гелі-точки відповідає  $\alpha^* = 0,61$ , що добре узгоджується зі значенням  $\alpha^* = 0,58$ , одержаним із статистичної теорії гелеутворення. Присутність в системі аеросилів з високорозвинутою поверхнею, завдяки формуванню їх частинками фізичної структурної сітки, яка виступає в ролі матриці для утворення гелю, сприяє гелеутворенню на більш ранніх стадіях та зміщенню цього процесу в ділянку менших ступенів конверсії епоксидних груп (табл 2).

Таблиця 2

Параметри гелі-точки (333 К) для композицій ЕД-20-МФДА наповнених А-175 і МАС-200м

ф, %мас.	$\eta^*$ , хв		$\alpha^*$	
	А-175	МАС-200м	А-175	МАС-200м
0	164	164	0.61	0.61
2.5	134	147	0.59	0.59
5.0	121	140	0.58	0.61
10	100	114	0.55	0.58
12.5	60	100	—	—
15	46	93	0.43	0.57

Цей ефект особливо помітний для композицій, наповнених А-175, вихідний рівень структурування яких при однаковому об'ємному наповненні суттєво вищий. Частинки наповнювача в даному випадку можна розглядати, як такі, що активно приймають участь в процесі формування просторово зв'язаного полімеру, утворюючи додаткові ефективні вузли зв'язок фізичної природи. У випадку МАС-200м спостерігається лише незначна тенденція до пониження величини  $\alpha^*$ .



### Кінетичні та структурно-топологічні особливості реакції епоксид-амін при формуванні наповненого полімеру

Введення аеросильного наповнювача в олигомерну композицію ЕД-20-МФДА у вигляді окремої фази надає системі принципово нових ознак - система стає гетерогенною, що зумовлює появу цілої низки факторів, які впливають на кінетичні закономірності протікання реакції епоксид-амін.

Методом ДТА встановлено, що при введенні аеросилів А-175 та МАС-200м швидкість процесу тепловиділення, зумовленого екзотермічним ефектом реакції епоксид-амін, на початкових стадіях закономірно зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази в системі, і навпаки - знижується на заключних стадіях (рис. 5). При цьому на відміну від МАС-200м, у випадку А-175 при φ 10% сумарний процес (рис. 5а, криві 5,6), може бути розділений на два процеси, яким відповідають максимуми при 348-350 та 373-375 К.

Встановлено, що у випадку композицій з А-175 гранична величина тепловиділення  $Q_{\text{ср}}$ , в перерахунку на 1 моль епоксидних груп у вихідній композиції, лінійно зменшується зі збільшенням вмісту цього наповнювача в системі від 118 для ненаповненої композиції ( $Q_{\text{ср}}$ ) до 83 кДж/моль для композиції з

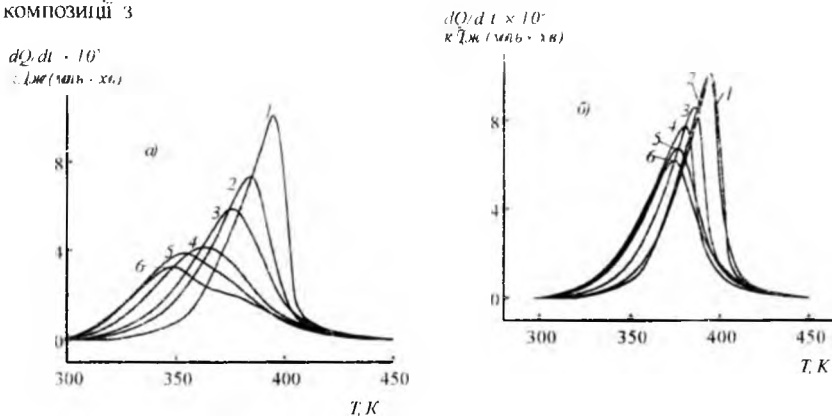


Рис 5. Диференціальні криві процесу тепловиділення при взаємодії ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилів А-175 (а) та МАС-200м (б) (%): 1- 0; 2- 2,5; 3-5; 4-10; 5- 15; 6-20 вмістом А-175 20%

Оскільки при взаємодії епоксидів з ароматичними амінами основний вклад у величину тепловиділення вносить тепловий ефект розкриття

епоксидного циклу, пониження  $Q_{\text{с.ф}}$  для наповнених А-175 композицій зумовлене неповною конверсією епоксидних груп. У випадку систем з МАС-200м величина  $Q_{\text{с.ф}}$  практично не залежить від вмісту цього наповнювача і коливається в межах 116-118 кДж/моль епоксидних груп. Причиною пониження граничного ступеня конверсії епоксидних груп для систем ЕД-20-МФДА, наповнених А-175, є блокування цих наповнювачем амініх груп отвердника. Ефект неповної конверсії при цьому поступово придушується при введенні надлишкових кількостей аміну і повністю зникає при 175-кратному його надлишку.

При аналізі одержаних результатів вплив наповнювача на реакцію ЕД-20 з МФДА розглядається як такий, що має адсорбційну природу і пов'язаний з формуванням на межі розділу наповнювач - олігомерна фаза приповерхневого шару з відмінними властивостями та реакційною здатністю функціональних груп. При цьому, в залежності від природи поверхні наповнювача, зростання швидкості реакції ЕД-20 з МФДА у приповерхневому шарі може відбуватись як за рахунок чисто адсорбційних ефектів (МАС-200м), пов'язаних з упорядкуванням, орієнтацією фізично адсорбованих молекул олігомеру ЕД-20 та підвищенням концентрації реагуючих груп, так і внаслідок каталітичної дії поверхневих груп (ОН-груп у випадку А-175). Такий механізм впливу аеросилу підтверджують результати вивчення кінетики вивільнення епоксидних груп методом ДГА в ізотермічному режимі при 333 К (рис. 6 а, б). Так, по мірі збільшення концентрації А-175

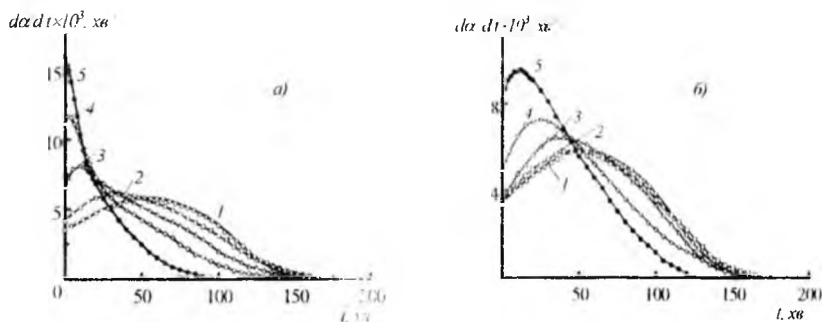


Рис. 6. Часові залежності швидкості вивільнення епоксидних груп (333 К) при взаємодії ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилу А-175 (а) та МАС-200м (б). 1-0, 2- 2,5; 3-5; 4- 10; 5- 15

та МАС-20м в системі ЕД-20-МФДА зростає початкова та максимально можлива швидкість реакції. Водночас, на відміну від МАС-200м, при введенні в систе

му значних кількостей А-175 ( $\varphi=15\%$ ), завдяки вираженому каталітичному впливові поверхневих ОН-груп та їх високій концентрації, можна спостерігати повне грядавлення автокаталітичного характеру реакції ЕД-20 з МФДА (рис. 6, крива 5). Виразений прискорюючий вплив А-175 та МАС-200м на кінетику вичерпання епоксидних груп обмежується ділянкою ступенів перетворення  $\alpha < 0,3$  (стадія формування лінійного полімеру), а при  $\alpha > 0,3$  - нівелюється стеричними утрудненнями, які виникають при формуванні полімерної сітки та долашковими обмеженнями, зумовленими наповнювачем.

Запропоновано кінетичне рівняння, яке описує взаємодію ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилу. В рамках даного кінетичного рівняння загальна швидкість вичерпання епоксидних груп ( $d\alpha/dt$ ) при формуванні наповненого епоксид-амінного полімеру є сумою відповідних швидкостей процесу в приповерхневому шарі ( $d\alpha/dt$ )<sub>I</sub> та об'ємі олігомерної системи ( $d\alpha/dt$ )<sub>II</sub>:

$$d\alpha/dt = (d\alpha/dt)_I + (d\alpha/dt)_{II} = k_{c1} \gamma [(W_1 - \alpha_1) + p_I (\alpha_1 - \alpha_2)] (1 - \alpha) (W_2 + \alpha) E_0^2 + k_{c2} \gamma (1 - \gamma) [(W_1 - \alpha_1) + p_{II} (\alpha_1 - \alpha_2)] (1 - \alpha) (W_2 + \alpha) E_0^2 = k_{c2} \gamma [(W_1 - \alpha_1) + p_{II} (\alpha_1 - \alpha_2)] (1 - \alpha) (W_2 + \alpha) E_0^2, \quad (4)$$

де  $k_{c2} = k_{c1} \gamma + k_{cII} (1 - \gamma) = (k_{c1} + k_{cII}) \gamma + k_{cII}$  - сумарна константа швидкості процесу;

$p_{II} = [(p_I k_{c1} - p_{II} k_{cII}) \gamma + p_{II} k_{cII}] / k_{c2}$  - сумарне співвідношення швидкостей реакцій епоксид - вторинний амін та епоксид первинний амін;

$k_{c1}, k_{cII}$  - кінетичні константи реакції епоксид-амін в приповерхневому шарі та об'ємі олігомерної системи відповідно;

$\gamma, p_I$  - співвідношення кінетичних констант реакцій епоксид - вторинний амін, епоксид - первинний амін для приповерхневої зони та об'єму системи відповідно;

$\gamma$  - частка олігомерної композиції, що знаходиться в приповерхневому шарі.

Для систем з А-175 в рівнянні (4) враховано концентрацію поверхневих ОН-груп, значення якої включено у величину  $W_2$ . При цьому, якщо у випадку ненаповненої композиції у рівнянні (1) параметр  $W_1$  дорівнює 0,5 і відповідає заданому стехіометричному співвідношенню амінічних та епоксидних груп, то у випадку наповнених систем в рівнянні (4)  $W_1 = 0,5 \alpha_{\infty} (\alpha_{\infty} = Q_{\text{эф}} / Q_{\text{еп}})$  - граничний ступінь конверсії епоксидних груп і характеризує частку активних амінічних груп, що припадає на 1 моль епоксидних груп в системі. У випадку МАС-200м розраховане значення  $\alpha_{\infty}$  практично не відрізняється від одиниці ( $\alpha_{\infty} = 0,98-1$ ).

Встановлено, що реакція ЕД-20 з МФДА в ділянці ступенів конверсії  $\alpha < 0,3$  є кінетично-контрольованим процесом, незалежно від вмісту аеросилу і вихідного рівня в'язкості системи. При цьому в даній ділянці швидкість наповне-

ної композиції в ході реакції змінюється незначним чином і рівень в'язкості є не набагато вищим від вихідного - подібно до ненаповненої системи (рис. 1) Для наповнених систем це є можливим при локалізації реакції в певних ізольованих мікрообластях реакційного середовища - «клітках», чому сприяє посилення фізичного структурування системи при введенні аеросилу

Кінетичні константи  $k_{св}$  та  $\rho_{св}$  з рівняння (4) для області  $\alpha < 0,3$  розраховано методом найменших квадратів (табл.3), враховуючи  $\alpha_1 \approx \alpha$ ,  $\alpha_2 \approx 0$ , що випливає із розрахованих часових залежностей  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  в рамках моделі процесу взаємодії ЕД-20 з МФДА, наведеної вище.

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакції епоксид-амін в наповнених аеросилом системах ЕД-20-МФДА при 333 К

ф, % мас.	Область $\alpha < 0,3$		Область $\alpha > 0,3$	
	$k_{св} \cdot 10^3$ , $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot хв^{-1}$	$\rho_{св}$	$\tau$	$B_0$ , $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot хв^{-1}$
Ненаповнена композиція				
0	1,23 (1,62)*	0,77 (0,72)**	1,00	0,52 (0,40)*
Наповнювач А-175				
2,5	2,16	0,53	0,46	3,48
5	3,46	0,38	0,47	4,14
10	5,41	0,17	0,50	5,22
15	7,47	0,03	1,00	1,61
Наповнювач МАС-200м				
2,5	1,92	0,67	1,00	2,46
5	2,04	0,59	1,00	4,03
10	2,65	0,33	1,00	6,05
15	3,70	0,22	1,00	3,97

\* Значення одержані з системи рівнянь (1). \*\* Літературні дані

З одержаних даних (табл.3) слідує, що збільшення концентрації наповнювача в композиції зумовлює підвищення константи швидкості  $k_{св}$ , яка характеризує реакцію епоксид-вторинний амін - з одного боку, а з другого - викликає пониження параметра  $\rho_{св}$ , який характеризує співвідношення швидкостей реакції епоксид-вторинний амін та епоксид-первинний амін. Пониження  $\rho_{св}$  для композицій з наповнених аеросилом, по мірі збільшення його концентрації вказує на

гальмування реакції епоксид-вторинний амін (утворення просторово літтого полімеру) в приповерхневому шарі, де адсорбційна взаємодія зв'язуючого з поверхнею створює додаткові стеричні утруднення при протіканні реакції. Особливо вираженою ця тенденція є у випадку композицій, наповнених А-175. Сумарна константа швидкості реакції епоксид - вторинний амін ( $k_{c\Sigma}$  р<sub>2</sub>) композиції ЕД-20-МФДА при концентрації А-175  $\varphi=15\%$  є суттєво нижчою віднеовідного значення для ненаповненої композиції:  $0,0224 \cdot 10^{-3}$  та  $1,24 \cdot 10^{-3}$  л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·хв<sup>-1</sup> відповідно. Сповільнення реакції епоксид - вторинний амін приводить до того, що в приповерхневому шарі реакція ЕД-20 - МФДА припиняється задовго до повного вичерпання функціональних груп. Це можна пояснити сумарне пониження граничного ступеня конверсії епоксидних груп в системі  $\alpha_c$ . У випадку МАС-200м відмінність у швидкостях протікання реакції епоксид-амін в приповерхневому шарі та об'ємі композиції виражена набагато слабше.

Область  $\alpha > 0,3$  відповідає дифузійно-контрольованому протіканню взаємодії ЕД-20 з МФДА, що проявляється в зменшенні ефективної константи швидкості реакції із зростанням в'язкості реакційної системи. В даній діяльній, для аеросилнаповнених композицій аналіз даних з кінетики реакції між ЕД-20 і МФДА, як і у випадку ненаповненої системи, проводиться в рамках моделі «клітки», в основу якої покладено принцип додавання кінетичних енергів. Нами запропоновано наступний вираз, який ілюструє ефект «клітки» на стадії дифузійно-контрольованого протікання реакції епоксид-амін в наповнених аеросилом системах:

$$1/k_{c\text{кл}} = 1/k_{c\Sigma} + 1/V_0(\eta_f/\eta_{f,0})^g, \quad (5)$$

де  $g$  - показник степеня, величина якого залежить від природи поверхні наповнювача та його концентрації,  $\eta_{f,0}$ ,  $\eta_f$  - вихідна в'язкість та в'язкість наповненої композиції в момент часу  $t$ . У випадку ненаповненої композиції та систем з МАС-200м  $g=1$ , для систем з А-175  $g \leq 1$  і лежить в інтервалі 0,46-1,00 (табл 3). Внаслідок значного гальмування реакції епоксид - вторинний амін в приповерхневому шарі, в області  $\alpha > 0,3$  процес протікає переважно в об'ємі композиції, а  $k_{c\Sigma} - k_c = 1,62 \cdot 10^{-3}$  л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·хв<sup>-1</sup>, і  $r_2 = 0,77$ .

Згідно рівняння (5), параметр  $V_0$  за фізичним змістом відповідає дифузійній константі реакції епоксид-амін на стадії кінетично-контрольованого протікання процесу, де виконуються умови:  $\eta_f/\eta_{f,0} \approx 1$ ,  $V_0 \gg k_{c\Sigma}$ .

$V_0$  є структурною складовою параметру  $V$  рівняння (2), яка не залежить від вихідного рівня в'язкості наповненої композиції:  $V = V_0(\eta_{f,0})^g / (r_2)$  збільшенні концентрації аеросильного наповнювача величина  $V_0$  змінюється немономотонно

(табл. 3), що відображає складні зміни в структурі олигомерної системи, які зумовлені вираженою здатністю аеросилів А-175 та МАС-200м до фізичного структурування

Реологічними вимірюваннями, зокрема, встановлено, що в ділянці ступенів наповнення <10% мас. олигомерна система є вільнодисперсною, а при  $\varphi \approx 10\%$  концентрація частинок наповнювача є достатньою для утворення лабільної фізичної сітки коагуляційної природи, яка ущільнюється та зміцнюється в міру збільшення концентрації аеросилу в системі. Утворення фізичної сітки та її ущільнення в значній мірі понижує дифузійну здатність реакційоздатних груп та їх транспорт в зону реакції, що веде до зменшення параметру  $B_0$  при  $\varphi > 10\%$  мас.

### Властивості та структура епокси-амініних сіток, сформованих в присутності аеросилу

Методами ТМА, ІЧ-спектроскопії та ДПП досліджено термомеханічні властивості та термічну стабільність полімерних матриць на основі епоксиамініних сіток, сформованих при взаємодії ЕД-20 з МФДА в присутності аеросилів А-175 та МАС-200м. Введення аеросилів А-175 та МАС-200м приводить до збільшення жорсткості полімерної матриці, що відображається в закономірному збільшенні модуля високоеластичності ( $G_e^{\#}$ ) та зменшенні молекулярної маси міжвузлового сегменту епоксиамініної сітки ( $M_c^{\#}$ ) (табл.4). Розраховане за даними ТМА значення  $M_c^{\#}$  для ненапов-

Таблиця 4

Термомеханічні параметри та термічна стійкість епоксидного полімеру ЕД-20-МФДА, сформованого в присутності аеросилів А-175 та МАС-200м

$\varphi, \%$ мас	$G_e^{\#} \cdot 10^7, \text{Па}$	$M_c^{\#}, \text{г/моль}$	$T_g \pm 1, \text{К}$	$T_{res} \pm 2, \text{К}$
1	2	3	4	5
Ненаповнена композиція				
0	2,66	451	395	549
Наповнювач А-175				
2,5	3,10	403	403	555
5	3,11	410	404	556
10	4,10	317	401	562
15	4,58	290	399	556
20	5,45	251	390	554

1	2	3	4	5
Наповнювач МАС-200м				
2,5	2,92	421	399	549
5	3,25	386	401	550
10	3,81	338	400	560
15	4,60	289	402	565
20	6,24	220	403	574

неного полімеру при цьому задовільно узгоджується з відповідним значенням для ідеальної епоксидної сітки (290 г/моль), розрахованим, виходячи із молекулярних мас її фрагментів - ЕД-20 та МФДА.

Показано, що введення аеросилів А-175 та МАС-200м в цілому приводить до підвищення температури склування епоксидного полімеру, за винятком композиції з вмістом А-175 20% мас (табл.4). Для високонаповнених А-175 композицій (>10%) спостерігається тенденція до пониження  $T_g$  з підвищенням вмісту наповнювача.

На основі даних ІЧ-спектроскопії показано, що найбільш пильними ділянками сформованої сітки епоксидного полімеру є зв'язки  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$ ,  $C-O$ ,  $C-N$ ,  $C_{\beta}-C_{\alpha}O$  - фрагменти оксидованої ланки, яка утворюється в результаті розкриття епоксидного циклу при його взаємодії з аміними групами отвердника. Вплив аеросильних наповнювачів, особливо МАС-200м, носить стабілізуючий характер, на що вказують вищі, порівняно з ненаповненою системою, значення приведеної температури термічної деструкції ( $T_{res}$ ):

$$T_{res} = (1 - \alpha_{fin})(T_{fin} - T_{st}) + T_{st}$$

де  $T_{st}$ ,  $T_{fin}$  - температура початку і кінця процесу деструкції;

$\alpha_{fin}$  - втрата маси полімеру при  $T_{fin}$

Даний ефект досягається за рахунок ущільнення матриці і пониження молекулярної рухливості міжвузлових ділянок епоксидної сітки, що зумовлює пониження реакційної здатності полімерних ланцюгів в процесі термічної деструкції

### Висновки

1. Методами диференціального термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та ротатійної вискозиметрії проведено комплексне дослідження процесу формування сітчастого епоксид-амінного полімеру, на основі якого встановлено взаємозв'язок між кінетикою вичерпання функціональних груп та динамікою структурування (затвердіння) олігомерної системи. Досліджено вплив природи та

концентрації високодисперсних наповнювачів з вираженою структуруючою здатністю - аеросилів А-175 та МАС-200м – на процес тверднення епокси-амінної композиції.

2. Проведено аналіз експериментальних даних по кінетиці взаємодії епоксидного олігомеру ЕД-20 з м-фенілендіаміном в рамках схеми послідовних автокаталітичних реакцій епоксид - первинний амін - гідроксил, епоксид - вторинний амін - гідроксил. Показано, що взаємодія ЕД-20 з м-фенілендіаміном в області ступенів перетворення  $\alpha < 0,3$ , хімічно-контрольованим процесом. При  $\alpha > 0,3$  високий рівень структурної в'язкості реакційного середовища зумовлює появу дифузійних обмежень. Запропоновано кінетичну модель, яка описує автокаталітичний характер вичерпання епоксидних груп до значень ступеня конверсії  $\alpha \sim 0,6$ , що відповідає формуванню просторово зшитої полімерної матриці і втраті системою текучості.

3. Встановлено, що введення високодисперсних аеросилів, незалежно від природи поверхні, спричиняє прискорюючий вплив на процес тверднення олігомерної системи. Запропоновано вираз, який відображає взаємозв'язок між реокінетичною константою процесу тверднення та вихідною в'язкістю олігомерної композиції. Показано, що структурування вихідної олігомерної композиції наповнювачем за рахунок утворення додаткових зшивок фізичної природи приводить до зменшення часу гелеутворення, величина якого обернено пропорційна вихідному рівню в'язкості. Встановлено, що досягнення гел-точка для наповнених систем спостерігається при ступенях конверсії епоксидних груп, менших за відповідне значення для ненаповненого полімеру.

4. Досліджено кінетичні особливості реакції епоксид-амін в олігомерних системах ЕД-20-МФДА, наповнених аеросилом. Показано, що введення наповнювача зумовлює ефект прискорення процесу вичерпання епоксидних груп на початкових стадіях формування полімеру. Встановлено, що виражений вплив природи поверхні аеросилу на реакцію епоксидного олігомеру ЕД-20 з м-фенілендіаміном проявляється на глибоких стадіях, і у випадку А-175 веде до значного сповільнення реакції та пониження граничного ступеня конверсії епоксидних та амінних груп.

5. Запропоновано кінетичну модель процесу формування епокси-амінного полімеру наповненого аеросилами: А-175 та МАС-200м. Одержана модель враховує кінетичні особливості протікання реакції епоксид-амін в об'ємі олігомерної композиції та приповерхневому шарі, а також в'язкісні характеристики реакційної системи. Розраховано кінетичні параметри дифузійно-контрольованого процесу взаємодії ЕД-20 з м-фенілендіаміном. Встановлено немонотонний характер залежності показника, який відображає вклад



дифузійних обмежень у величину ефективної константи швидкості процесу, від концентрації наповнювача в системі.

6. Методом термомеханічного аналізу встановлено, що введення аеросилів А-175 та МАС-200м приводить до збільшення жорсткості полімерної матриці. При цьому спостерігається збільшення модуля високоеластичності та зменшення молекулярної маси міжвузлового сегменту епокси-амінної сітки, що везує на збільшення сумарної концентрації ефективних вузлів зшивки просторової сітки полімеру за рахунок додаткових зшивок фізичної природи. Показано, що введення А-175 та МАС-200м в цілому приводить до підвищення температури скручування епокси-амінного полімеру, за винятком високонаповнених А-175 композицій.

7. Методом диференціальної термогравиметрії та ІЧ-спектроскопії досліджено термічну стійкість наповненого аеросилом епокси-амінного полімеру. Встановлено, що найбільш лабільними ділянками сформованої сітки епокси-амінного полімеру є зв'язки  $C_{\beta}-C_{\alpha}N$ ,  $C-O$ ,  $C-N$ ,  $C_{\beta}-C_{\alpha}O$ , тобто фрагменти оксипропіленової ланки, яка утворюється в результаті розкриття оксидного циклу при його взаємодії з амініними групами отвердника. Введення аеросилів А-175 та МАС-200м в цьому приводить до підвищення термічної стійкості наповнених композитів, причому існує кореляція між термічною стійкістю та структурою полімерної матриці

1. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. Реология и кинетика реакций эпоксид-амин при формировании эпоксидного полимера// Высокомолекул. соед.-1998.-сер А, Т 40, №7 -С 1104-1109
2. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. Механизм и кинетические особенности начальных стадий низкотемпературной деструкции эпоксидного полимера// Укр. хим. журн. - 1998 - Т 64, №9 - С.62.
3. Загордонский В.П., Складанюк Р.В., Солтыс М.Н. Кинетика реакций эпоксид-амин в условиях формирования эпоксидного полимера// Доповід НАН України - 1999.-№1 -С.153.
4. Загордонський В., Складанюк Р. Термомеханічні властивості та структура епокси-амінних сіток, сформованих в присутності аеросилу// Вісник Львів. ун-ту.-2000. Сер. хім. - Вип. 39. - С 303.
5. Складанюк Р.В., Загордонський В.П. Вплив розвинутої поверхні наповнювача на кінетику процесу формування епокси-амінного полімеру// Фізика конденсованих високомолекулярних систем.- Рівне -1997 - Вип 3 - С 219
6. Загордонський В.П., Складанюк Р.В., Солтыс М.Н. О влиянии природы поверхности аеросила на термохимические и кинетические закономерности

- отверждения эпоксидных композиций// Тезисы докладов VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров -Казань.-1997.-Т.1 - С.139
7. Закордонський В.П., Складанюк Р.В., Гнатишин С.Я., Тиховецький С.Я. Адсорбційні аспекти дії мінеральних наповнювачів на властивості епоксидних композитів// Тези доповідей I Західноукраїнського симпозиуму по адсорбції та хроматорграфії -Львів.-1997 -С. 40.
  8. Складанюк Р.В., Закордонський В.П. Роль фізичного структурування в процесі формування наповненого просторово шитого полімеру// Тези доповідей VI Наукової конференції «Львівські хімічні читання-99»-Львів - 1999 -С.128.
  9. Skladanjuk R.V., Zakordonskyi V.P., Soltys M.M. Thermochemistry and rheokinetics of epoxy-amine polymer formation in the presence of an ultrafine filler// 3<sup>rd</sup> Polich-Ukrainian symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application».- Lviv -1998.-P 60.
  10. Складанюк Р.В., Закордонський В.П., Солтис М.М. Реологічна характеристика олігомерних композицій наповнених пірогенним кремнеземом Вплив концентрації та природи поверхні наповнювача// Тези доповідей IX Української конференції з високомолекулярних сполук - Київ - 2000.-С.134.
  - 11.Складанюк Р.В., Закордонський В.П. Кинетические и структурно-топологические аспекты влияния аэросилов на процесс отверждения эпоксидного олигомера// Тезисы докладов VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров.-Пермь -2000 -С.232
  12. Закордонський В.П., Складанюк Р.В. О роли физического структурирования в процессах формирования наполненного эпоксидного полимера // Высокомолекул. соед.-2001 - сер.А, Т.43, №7 - С.1173.
  13. Zakordonskii V.P., Skladanyuk R.V. Rheokinetics of Epoxy Cure in the Presence of Aerosils with High Structuring Ability// Polymer Science -2001 - Ser. A, Vol. 43, №7.- p.727.
  14. Складанюк Р.В., Закордонський В.П., Солтис М.М. Реологічна характеристика олігомерних композицій, наповнених пірогенним кремнеземом // Вісник Львів. ун-ту.-2001 -Сер. Хім. - Вип.40. - С.1.
  15. Zakordonskii V. P., Skladanyuk R. V. Rheology and Kinetics of Epoxy Amine Reactions during Epoxy Polymer Formation // Polymer Science - 1998 - Ser. A, Vol.40, № 7.- С.669.

Skladanjuk R. Kinetics of the process of filled epoxide polymers formations. The investigation on kinetic regularity of process of formation of cross-linked epoxyamine polymer in the presence of high dispersion fillers - aerosils with different nature of surface has been performed by the methods of differential thermal analyse, IR-spectroscopy and rotational viscosimetry. Correlation between consumption of the functional groups and cure has been found. It was shown, that insertion of filler leads to effect of acceleration of process of the epoxide groups consumption at initial stages independently on nature of surface. It was shown, that it is possible to separate a few aspect of effect filler which is connected with the mechanism, velocity and boundary depth consumption of functional groups. The kinetic model of epoxide-amine reaction in the filled systems was obtained. The basic kinetic parameters of the have been computed considering content and nature surface of filler. Fig.6, Tabl.4, Litr.15.