

УДК 541.64

# Кінетичні закономірності затверднення епоксидного олігомеру *мета*-фенілендіаміном у мікрохвильовому полі

О.Р. Білогубка<sup>1</sup>, О.В. Шийчук<sup>2</sup>

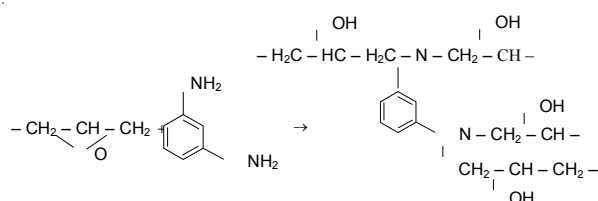
<sup>1</sup>Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС в Івано-Франківській області  
185, вул. Мазепи, 76000, Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника  
201, вул. Галицька, 76000, Івано-Франківськ, Україна

*Досліджено кінетику затверднення епоксидного олігомеру ЕД-20 мета-фенілендіаміном у мікрохвильовому полі. Порівняно швидкості перетворення епоксидних груп, часу утворення гелю, ступеня конверсії у точці гелю і температури реакційної суміші при термічному і мікрохвильовому нагріванні. Виявлено істотне прискорення реакції між епоксидними і амінними групами під впливом мікрохвильового поля. Енергія активації реакції між епоксидними і амінними групами при мікрохвильовому нагріванні становить величину, близьку до енергії активації цієї реакції при термічному нагріванні.*

## Вступ

Аліфатичні і ароматичні аміни широко використовуються для зшивання епоксидних олігомерів [1–3]. Серед амінних отверджувачів гарними властивостями вирізняється *мета*-фенілендіамін (*м*-ФДА). Зокрема, епоксидні полімери на основі дигліцидилового етеру дифенілолпропану і *м*-ФДА володіють підвищеною термічною і хімічною стійкістю, а також гарними діелектричними характеристиками. *Мета*-фенілендіамін утворює сітчасті молекулярні структури з епоксидними олігомерами за механізмом поліприєднання, відповідно до якого розкриття оксиранового кільця відбувається шляхом безпосередньої реакції з активними атомами водню аміногруп:



Недоліком *м*-ФДА як отверджувача епоксидних смол є порівняно низька активність, через що процес затверднення доволі тривалий навіть за підвищеної температури [4]. Альтернативний метод прискорення органічних реакцій – нагрівання у мікрохвильовому полі [5]. Відомо, що такий спосіб підведення енергії ефективний і у випадку полімеризації епоксидних олігомерів [6, 7]. У цій статті досліджено кінетику затверднення епоксидного олігомеру *мета*-фенілендіаміном у мікрохвильовому полі.

## Експериментальна частина

*Мета*-фенілендіамін перед використанням було очищено шляхом прегонки у вакуумі. Епоксидний олігомер на основі дигліцидилового етеру дифенілолпропану (ЕД-20) використано без додаткового очищення. Співвідношення епоксидних і амінних груп становило 88:12 мас. ч. Термічне затверднення компаундів проводили за температури 353 К протягом 8 год. [4]. Для затверднення в мікрохвильовому полі використовували побутову піч з частотою електромагнітних коливань 2,45 ГГц при потужності генератора 360, 600 і 1000 Вт. Визначення ступеня конверсії епоксидних груп у процесі затверднення здійснювали методом зворотного кислотно-основного титрування згідно з ГОСТ 2087-92. Зміну температури періодично

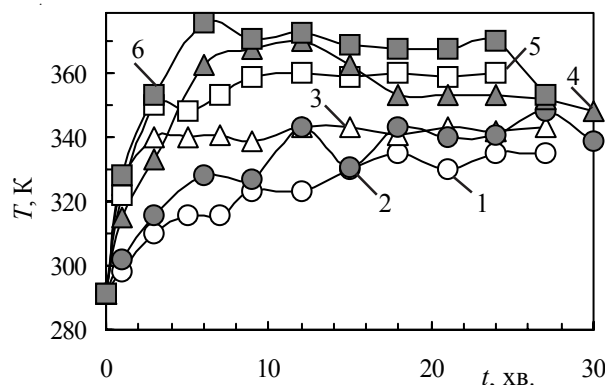


Рис. 1. Залежність температури епоксидного олігомеру і його суміші з отверджувачем від тривалості нагрівання у мікрохвильовому полі: при 360 Вт: ЕД-20 (1), ЕД-20 + *м*-ФДА (2); 600 Вт: ЕД-20 (3), ЕД-20 + *м*-ФДА (4) і ЕД-20 (5), ЕД-20 + *м*-ФДА (6)

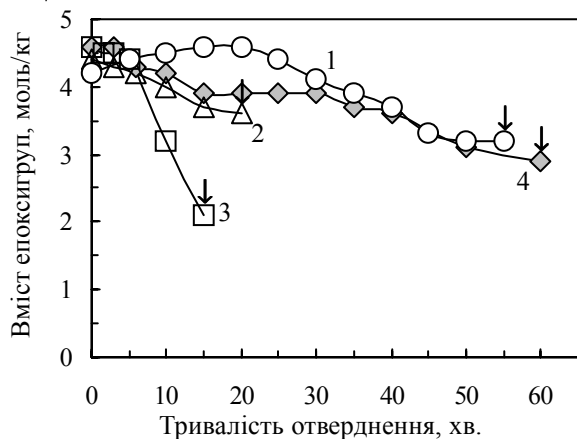


Рис. 2. Залежність вмісту епоксидних груп під часу затверднення епоксидного олігомеру з *m*-ФДА в мікрохвильовому полі при потужності генератора 360 (1), 600 (2), 1000 Вт (3) і при термічному (393 К) нагріванні (4). Стрілками показано точки гелю

визначали за допомогою малоінерційної термопари ТХК, яку занурювали у реакційну суміш відразу після відключення мікрохвильового поля.

### Результати і обговорення

На рис. 1 наведено залежність температури епоксидного олігомеру від тривалості його нагрівання під дією мікрохвиль. З рисунка видно, що епоксидний олігомер досить швидко нагрівається у мікрохвильовому полі – температура різко зростає протягом перших 5 хв. і надалі стабілізується на певному рівні. Як і слід було очікувати, з підвищенням потужності генератора значення граничної температури смоли зростає і сягає таких значень: 328, 340 і 361 К при 360, 600 і 1000 Вт відповідно. На рисунку показано також кінетику розігрівання реакційної суміші епоксидного олігомеру з *m*-ФДА. Під час нагрівання у мікрохвильовому полі реакційна суміш розігрівается до температури 338, 355 і 370 К при 360, 600 і 1000 Вт відповідно. Таким чином, граничне значення температури суміші ЕД-20 з *m*-ФДА перевищує відповідне значення для індивідуального епоксидного олігомеру. Очевидно, температура суміші додатково підвищується за рахунок теплового ефекту реакції між епоксидними і амініними групами.

На рис. 2 подано часову залежність вмісту епоксидних груп при затвердненні епоксиамінного полімеру *m*-ФДА. Як бачимо, в полі з потужністю 360 Вт

Таблиця. Час гелеутворення і ступінь перетворення епоксидних груп у точці гелю для епоксиамінної композиції, яка затвердівається *m*-ФДА

Режим затверднення	$t_g$ , хв.	$\alpha_g$ , %
360 Вт	55	30
600 Вт	20	28
1000 Вт	15	54
термічний	60	37

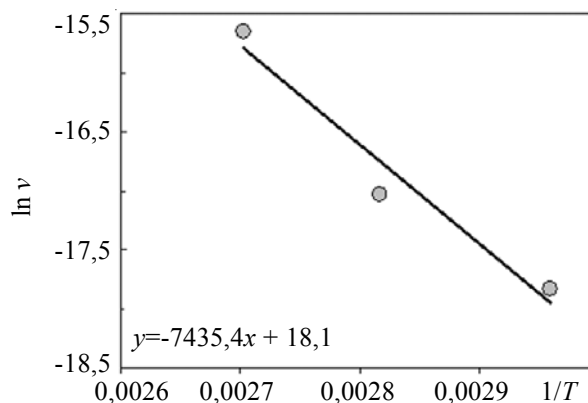


Рис. 3. Залежність логарифма швидкості конверсії епоксидних груп від зворотної температури

швидкість реакції дещо нижча, ніж при термічному нагріванні ( $1,8 \cdot 10^{-8}$  і  $2,8 \cdot 10^{-8}$  моль/(кг·хв.) відповідно). З підвищенням потужності генератора до 600 Вт швидкість взаємодії між епоксидними і амініними групами зростає і складає  $4 \cdot 10^{-8}$  моль/(кг·хв.). При потужності генератора 1000 Вт швидкість реакції становить вже  $1,6 \cdot 10^{-7}$  моль/(кг·хв.), що істотно перевищує значення швидкості реакції при термічному нагріванні. Незважаючи на те, що гранична температура реакційної суміші при мікрохвильовому (600 Вт) і при термічному нагріванні практично однакова (355 і 353 К відповідно), в першому випадку швидкість реакції помітно вища. Цей факт вказує на те, що мікрохвильове поле додатково активізує перебіг реакції аміногруп з епоксидними групами. Таке саме явище додаткового прискорення реакції епоксидних і вторинних амініних груп у мікрохвильовому полі зареєстровано також у роботі [6]. Подібний ефект підвищеної реакційної здатності відомий для багатьох органічних реакцій і має назву “нетермічний ефект” [5].

На рис. 2 показано також (стрілками) точки гелеутворення, тобто моменти втрати текучості реакційної суміші. Положення геле-точки характеризується часом утворення гелю ( $t_g$ ) і ступенем перетворення епоксидних груп, при якому суміш перетворюється в гель ( $\alpha_g$ ). Числові значення параметрів точок гелю при різних режимах затверднення епоксидного олігомеру (таблиця) дають інформацію для порівняння швидкості реакції і топології утвореної полімерної сітки. При затвердненні епоксидного олігомеру у мікрохвильовому полі точка гелю досягається швидше, ніж при термічному затвердненні. З підвищенням потужності генератора час гелеутворення помітно скорочується. Ступінь перетворення епоксидних груп у точці гелю набуває максимального значення при потужності генератора 1000 Вт і при цьому навіть перевищує значення відповідного параметра для термічного затверднення (таблиця). Такий ефект можна пояснити більш високою граничною температурою реакційного середовища, ніж при термічному затвердненні (див. вище).

Становить інтерес також порівняння параметрів точки гелю за подібних значень температури реакційної суміші – 353 К (термічне затвердження) і 355 К (у МХ-полі з потужністю 600 Вт). Як бачимо, час до моменту утворення гелю при мікрохвильовому нагріванні втричі менший, ніж при термічному нагріванні (таблиця). Ці числові дані – додаткове свідчення нетермічного ефекту при реакції епоксидних і амінних груп у мікрохвильовому полі. Разом з тим, слід відзначити, що ступінь конверсії епоксигруп у точці гелю при мікрохвильовому нагріванні нижчий, ніж при термічному. Очевидно, надто швидка реакція при порівняно низькій температурі веде до утворення недосконалої молекулярної сітки.

На рис. 3 подано числові значення швидкості досліджуваної реакції в координатах рівняння Арреніуса. Визначена за нахилом графіка величина енергії активації становить  $62 \pm 1$  кДж/моль. Отримане значення доволі близьке до типової величини енергії активації реакцій епоксидних груп з амінними, яка в середньому становить 55–60 кДж/моль [8, 9]. Більш точні значення енергії активації реакції конденсації дигліцидилового етеру дифенілолпропану з *m*-ФДА

істотно залежать від методу вимірювання. Так, у припущенні про рівноцінність усіх атомів водню у аміногрупах величину енергії активації визначено як 61,5 кДж/моль за методом ДСК [9] і 44 кДж/моль за даними реологічного визначення гелю-точки [9]. Якщо ж врахувати той факт, що реакція двостадійна (оскільки у другому етапі реакції беруть участь вже третинні аміногрупи), то за даними ДСК величини енергій активації послідовних стадій становлять вже 89,8 і 47,7 кДж/моль [9].

#### Висновки

Мікрохвильове випромінювання дає можливість швидко нагрівати реакційну суміш епоксидного олігомеру з аміном до потрібної температури. Швидкість затвердіння епоксиамінної композиції з *m*-ФДА у мікрохвильовому полі перевищує швидкість затвердіння при термічному нагріванні, про що свідчать дані з кінетики конверсії епоксидних груп і часу утворення гелю. Енергія активації реакції між епоксидними і амінними групами при мікрохвильовому нагріванні становить величину, близьку до енергії активації цієї реакції при термічному нагріванні.

### Література

1. Шандрюк М.І., Зінченко О.В., Костюк Л.І., Козак Н.В., Нізельський Ю.М., Лебедев С.В. // Укр. хім. журн. – 2005. – 71, № 6. – С. 115–120.
2. Шевчук О.В., Вортман М.Я., Грищук О.І., Протасова Н.В., Клименко Н.С., Привалко Е.Г., Шевченко В.В. // Композиц. полімер. матеріали. – 2002. – 24, № 2. – С. 78–82.
3. Омельченко С.И., Бокало Г.А. // Укр. хім. журн. – 1988. – 54, № 6. – С. 631–633.
4. Справочник по пластическим масам: в 2т / Под ред М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. – М.: Химия, 1969. – 517 с.
5. *Microwaves in Organic Synthesis* / A.Loupy, Ed. – Wiley, 2002. – 523 p.
6. *Marand E., Baker H.R., Greybeal J.D.* // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25. – P. 2243–2252.
7. Білогубка О.Р., Шийчук О.В. // Полімер. журн. – 2006. – 28, № 1. – С. 15–18.
8. *Sbirrazzuoli N., Mititelu-Mija A., Vincent L.* // *Thermochim Acta*. – 2006, V. 447. – P. 167–177.

Надійшла до редакції 29 листопада 2007 р.

## **Кинетические закономерности отверждения эпоксидного олигомера *m*-фенилендиамином в микроволновом поле**

**О.Р. Білогубка<sup>1</sup>, А.В. Шийчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при УМВД в Ивано-Франковской области  
185, ул. Мазепы, Ивано-Франковск, 76000, Украина

<sup>2</sup>Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника  
201, ул. Галицкая, Ивано-Франковск, 76000, Украина

*Исследовано кинетику отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 мета-фенилендиамином в микроволновом поле. Произведено сравнение скорости превращения эпоксидных групп, времени образования геля, степени конверсии в точке геля и температуры реакционной смеси при термическом и микроволновом нагревании. Выявлено существенное ускорение реакции между эпоксидными и аминными группами под влиянием микроволнового поля. Энергия активации реакции между эпоксидными и аминными группами при микроволновом нагревании имеет величину, близкую к величине энергии активации этой реакции при термическом нагревании.*

## **Kinetics of epoxy oligomer cure with *m*-phenylenediamine in microwave field**

**O. Bilogubka<sup>1</sup>, A. Shyichuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Scientific-research expert-criminalistic center of domestic affairs ministry administration of Ukraine in Ivano-Frankivsk region

185, Mazepy str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

<sup>2</sup>PreCarpathian National university named after V. Stefanyk

201, Galitskaya str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

*Cure kinetics of the epoxy oligomer ED-20 with meta-phenylenediamine under microwave irradiation has been investigated. A comparison of epoxy group transformation rate, gel formation time, conversion at the gel-point and temperature of reaction mixture has been presented for both thermal and microwave heating. A substantial acceleration of reaction between epoxy and amine groups under microwave heating has been revealed. Activation energy of the reaction between epoxy and amino groups under microwave heating has a value very similar to that of this reaction under thermal heating.*