

УДК 541.64

Вплив мікрохвильового поля на кінетику полімеризації епоксидного олігомеру за наявності диметилбензиламіну

О.Р. Білогубка¹, О.В. Шийчук²

¹Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС в Івано-Франківській області 185, вул. Мазепа, Івано-Франківськ, 76000, Україна

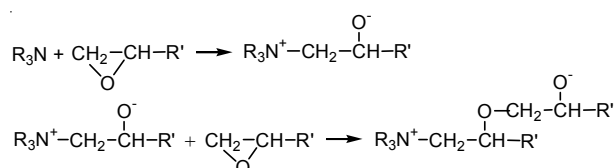
²Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника 57, вул. Шевченка, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Визначено швидкість перетворення епоксидних груп, час утворення гелю і ступінь конверсії у точці гелю при полімеризації епоксидного олігомеру ЕД-20 під дією каталізатора – диметилбензиламіну. Виявлено, що мікрохвильове поле істотно прискорює реакцію полімеризації епоксидних груп за порівняно низької температури реакційної суміші. Енергія активації реакції аніонної полімеризації епоксидних груп при мікрохвильовому нагріванні становить 14 кДж/моль.

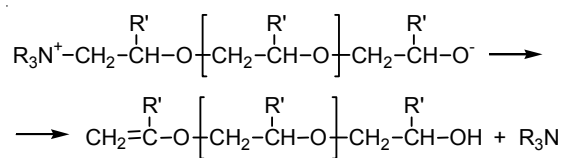
Вступ

Останнім часом зростає увага науковців до дослідження кінетики і механізмів затверднення епоксидних полімерів під впливом мікрохвильового випромінювання [1–11]. Такий метод нагрівання забезпечує більш рівномірний розподіл температур всередині масивних виробів із композитних матеріалів і до того ж часто скорочує тривалість реакції. Встановлено, що ефект мікрохвильового поля значною мірою залежить від типу отверджувача [1]. Отверджувачами епоксидних полімерів під час мікрохвильового нагрівання бувають переважно ароматичні та аліфатичні аміни, такі як *m*-фенілендіамін [1, 8, 10], 4,4'-діамінодифенілсульфон [1, 10], 4,4'-діамінодифенілметан [1], 3-амінометил-3,5,5-триметилциклогексиламін [2], а також малеїновий [9], метилтетрагідрофталевий і метилгексагідрофталевий ангідриди [6, 7]. Катіонну полімеризацію епоксидних олігомерів у мікрохвильовому полі здійснено з використанням трифторацетатів ітербію і лантану [5], а також солей діарилйодонію і триарилсульфонію [11] як ініціаторів. Разом з тим, у науковій літературі практично немає даних щодо впливу мікрохвильового поля на аніонну полімеризацію епоксидів.

Полімеризація епоксидних сполук за аніонним механізмом відбувається за наявності аліфатичних третинних амінів. Етап ініціювання включає утворення координаційного зв'язку між атомами азоту аміногрупи і вуглецю епоксидної групи. Після розкриття епоксидного циклу утворений аніон спричиняє розкриття наступного циклу з утворенням нового аніона:



Закінчення ланцюга реакцій полімеризації відбувається таким чином:



У цій роботі досліджено кінетику полімеризації епоксидного олігомеру в мікрохвильовому полі, ініційованій третинним аміном – диметилбензиламіном.

Експериментальна частина

Диметилбензиламін (ДМБА) – ч.д.а. (Aldrich, Німеччина) без додаткового очищення. Епоксидний олігомер (дигліцидилловий олігоетер на основі дифенілолпропану, ЕД-20) переосаджено гексаном із розчину в діетиловому етері і висушено у вакуумі за температури 353 К до постійної маси. Співвідношення маси епоксидного каталізатора і олігомеру становить 5:100. Термічне затверднення здійснено у повітряному термостаті за температури 393 К протягом 5 год. [12]. Мікрохвильове затверднення здійснено у побутовій печі з робочою частотою 2,45 ГГц за потужності 360, 600 і 1000 Вт. Зміну температури в процесі затверднення визначали за допомогою малоінерційної термопари ТХК, яку занурювали у реакційну суміш відразу після відключення мікрохвильового поля. Вміст епоксидних груп визначали методом зворотного титрування водним розчином NaOH надлишку ацетонового розчину HCl, доданого до наважки реакційної суміші.

Результати і їх обговорення

При опроміненні епоксидного олігомеру мікрохвильовим полем температура досить швидко зростає

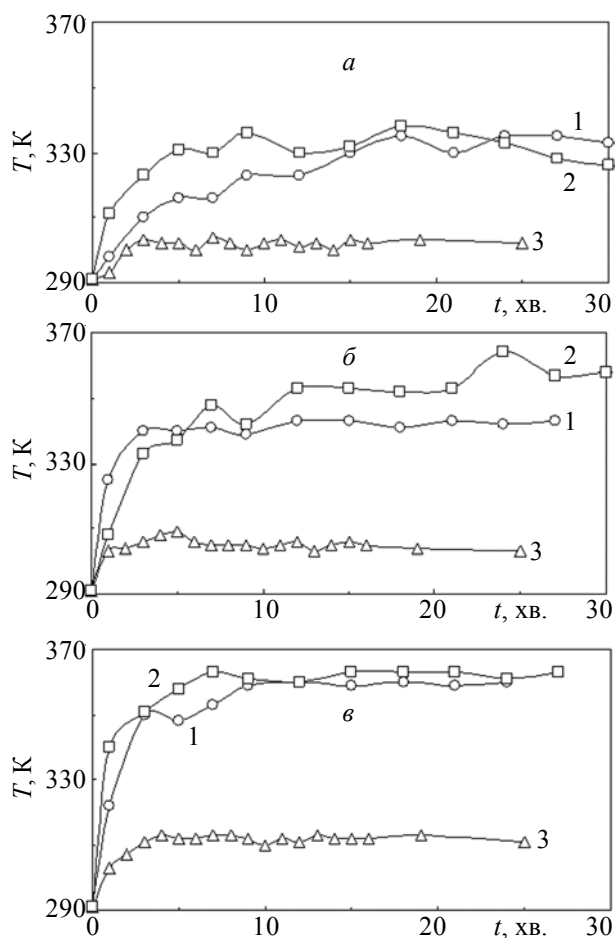


Рис. 1. Залежність температури епоксидного олігомеру (1), аміну (2) та їх суміші (3) від тривалості нагрівання у мікрохвильовому полі за потужності генератора 360 (а), 600 (б) і 1000 Вт (в)

і за декілька хвилин стабілізується (рис. 1). Аналогічна картина спостерігається і для суміші олігомеру з ДМБА, причому з підвищенням потужності генератора гранична температура підвищується. Температура самого аміну при нагріванні його за тих же умов значно нижча, причому збільшення потужності генератора практично не впливає на граничне значення температури (рис. 1).

Кінетика зменшення концентрації епоксидних груп (рис. 2) показує, що швидкість полімеризації при мікрохвильовому нагріванні менша у порівнянні з термічним нагріванням. Нижчі значення має і

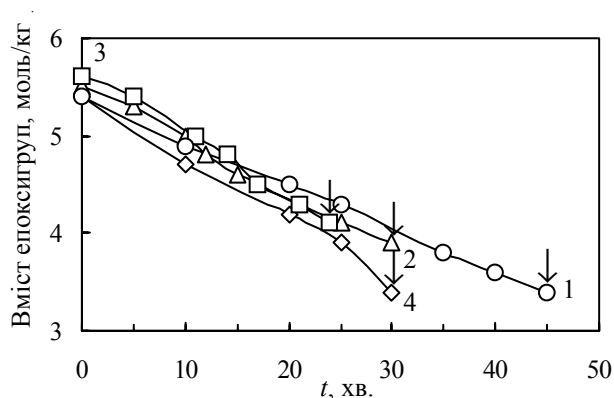


Рис. 2. Часові залежності вмісту епоксидних груп під час затверднення епоксидного полімеру: при мікрохвильовому нагріванні з потужністю генератора 360 (1), 600 (2), 1000 Вт (3) і при термічному нагріванні (4). Стрілками показано точки гелю

температура реакційної суміші (таблиця). З підвищенням потужності генератора швидкість полімеризації зростає (рис. 2, таблиця). Необхідно відмітити важливий факт, а саме – числові значення швидкості полімеризації за потужності поля 1000 Вт і під час термічного нагрівання доволі близькі, тоді як температура реакційної суміші в першому випадку значно нижча (таблиця). Ці дані свідчать про те, що мікрохвильове поле має подвійний вплив на швидкість полімеризації: крім безпосереднього нагрівання речовини відбувається ще й додаткова активація реакції. Подібне явище описане в літературі під назвою «нетермічний ефект» [13].

Точки гелю (моменти втрати текучості реакційної суміші) позначено стрілками на рис. 2. Величини часу утворення гелю (таблиця) показують, що з підвищенням потужності мікрохвильового нагрівання тривалість процесу скорочується. Ступінь перетворення епоксидних груп, за якого утворюється гель, також зменшується зі зростанням потужності поля (таблиця). Очевидно, прискорення реакції полімеризації за порівняно низької температури супроводжується більшим зростанням в'язкості і внаслідок стеричних утруднень веде до зменшення ступеня перетворення активних груп.

Енергію активації полімеризації епоксидного олігомеру оцінено за даними швидкості реакції в координатах рівняння Арреніуса (рис. 3). Отримане

Таблиця. Температура реакційної суміші, швидкість зменшення концентрації епоксидних груп, час утворення гелю (t_g) і ступінь перетворення епоксидних груп у точці гелю (α_g) при різних режимах затверднення

Режим затверднення	Температура суміші, К	Швидкість реакції, моль/(кг·хв.)	t_g , хв	α_g , %
360 Вт	338	0,044	45	37
600 Вт	353	0,053	30	28
1000 Вт	363	0,062	24	26
термічний	393	0,066	30	37

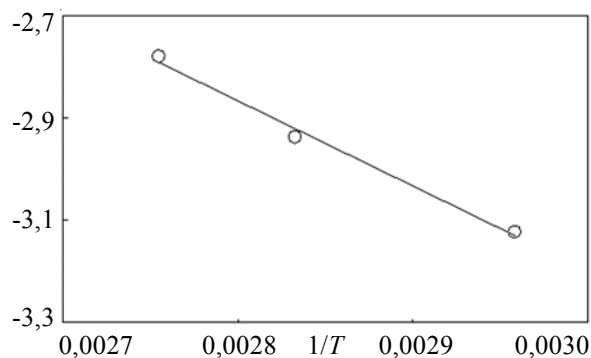


Рис. 3. Залежність логарифма швидкості перетворення від зворотної температури при полімеризації епоксидного олігомеру у мікрохвильовому полі

значення незвично мале – 14 ± 1 кДж/моль. Ця величина набагато менша від значення енергії активації реакції полімеризації дигліцидилового етеру дифенілолпропану за наявності диметилбензиламіну, визначеної за даними ДСК – 104 кДж/моль [14]. На відміну від цього, величини енергії активації реакції поліпрієднання між епоксидним олігомером і *m*-фенілендіаміном досить подібні під час мікрохвильового і термічного нагрівання [15]. Найбільш імовірною причиною виявленої відмінності є істотні зміни в будові активних частинок цих реакцій. Активними центрами в реакції полімеризації виступають аніони, тоді як у реакції поліпрієднання – нейтральні молекули. Цілком логічно припустити, що заряджені частинки

з надлишковими електронами (аніони) більшою мірою активуються мікрохвилями, ніж нейтральні молекули. В такому випадку під дією мікрохвильового поля швидкість реакції аніонної полімеризації повинна істотно зростати і обмежуватися лише в'язкістю середовища. Як наслідок, повинна бути зареєстрована досить висока швидкість реакції за порівняно невисокої температури. Саме така картина і спостерігається в експерименті (таблиця). Другим наслідком повинне бути невелике значення енергії активації, адже в умовах в'язкого середовища ефективна енергія активації такої реакції буде визначатись енергією активації переміщення макромолекул. Очевидно, зареєстроване в експерименті низьке значення енергії активації зумовлене саме реологічними обмеженнями швидкості реакції.

Висновки

Мікрохвильове випромінювання ефективно прискорює реакцію аніонної полімеризації епоксидного олігомеру за наявності каталітичної кількості диметилбензиламіну. Під час проведення реакції полімеризації у мікрохвильовому полі ступінь перетворення епоксидних груп у точці гелю має зменшені значення порівняно з термічним процесом, що може бути наслідком нижчої температури середовища. Швидкість полімеризації епоксидних груп у мікрохвильовому полі виявляє слабку залежність від температури. Ефективна енергія активації реакції аніонної полімеризації епоксидних груп у мікрохвильовому полі становить 14 кДж/моль.

Література

1. Boey F.Y.C., Yap B.H., Chia L. // *Polymer Testing*. – 1999. – **18**, № 2. – P. 93–109.
2. Chaowasakoo T., Sombatsompop N. // *Composites Science and Technology*. – 2007. – V.67. – P. 2282–2291.
3. Rimdusit S., Jiraprawatthagool V., Jubsilp C., Tiptipakorn S., Kitano T. // *J. of Applied Polym. Sci.* – 2007. – **105**, № 4. – P. 1968–1977.
4. Navabpour P., Nesbitt A., Mann T., Day R.J. // *J. of Applied Polym. Sci.* – 2007. – **104**, № 3. – P. 2054–2063.
5. Canadell J., Mantecon A., Cadiz V. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2007. – **208**, № 18. – P. 2018–2025.
6. Tanrattanakul V., Jaroendee D. // *J. of Applied Polym. Sci.* – 2006. – **102**, № 2. – P. 1059–1070.
7. Tanrattanakul V., SaeTiaw K. // *J. of Applied Polym. Sci.* – 2005. – **97**, № 4. – P. 1442–1461.
8. Білогубка О.Р., Шийчук О.В. // *Полімер. журн.* – 2004. – **26**, № 3. – С. 201–206.
9. Zhou J., Shi C., Mei B., Yang R., Fu Z. // *J. of Materials Processing Technology*. – 2003. – V.137. – P. 156–158.
10. Zong L., Kempel L.C., Hawley M.C. // *Polymer*. – 2005. – V.46. – P. 2638–2645.
11. Zhang D., Crivello J.V., Stoffer J.O. // *J. of Polym. Sci. B*. – 2004. – **42**, № 23. – P. 4230–4246.
12. Ochi M., Takahashi R. // *J. of Polym. Sci. A*. – 2001. – **39**. – P. 1071–1084.
13. *Microwaves in Organic Synthesis* / A.Loupy., Ed. – Wiley, 2002. – 523 p.
14. Sbirrazzuoli N., Mititelu-Mija A., Vincent L., Alzina C. // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 447. – P. 167–177.
15. Білогубка О.Р., Шийчук О.В. // *Полімер. журн.* – 2008. – **30**, № 2. – С. 154–157.

Надійшла до редакції 21 січня 2008 р.

Влияние микроволнового поля на кинетику полимеризации эпоксидного олигомера в присутствии диметилбензиламина

О.Р. Білогубка¹, А.В. Шийчук²

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

² Прикарпатский национальный университет имени В. Стефаника 57, ул. Шевченко, Ивано-Франковск, 76025, Украина

Определено скорость преобразования эпоксидных групп, время образования геля и степень конверсии в точке геля при полимеризации эпоксидного олигомера ЭД-20 в присутствии катализатора – диметилбензиламина. Установлено, что микроволновое поле существенно ускоряет реакцию полимеризации эпоксидных групп при сравнительно низкой температуре реакционной смеси. Энергия активации реакции анионной полимеризации эпоксидных групп при микроволновом нагревании составляет 14 кДж/моль.

Effect of microwave field on kinetics of polymerization of an epoxy oligomer with dimethylbenzylamine

О. Bilogubka¹, A. Shyichuk²

¹ Scientific-research expert-criminalistic centre of domestic affairs ministry administration of Ukraine in Ivano-Frankivsk region

185, Mazepy str., Ivano-Frankivs'k, 76000, Ukraine

² PreCarpathian National university named after V. Stefanyk

57, Shevchenko str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Rate of epoxy group conversion, time of gel formation as well as conversion at the gel point have been determined for the ED-20 epoxy oligomer polymerization catalysed with dimethylbenzylamine. It has been revealed that microwave field results in sufficient acceleration of epoxy group polymerization at relatively low temperature of the reaction mixture. The value of activation energy of the anion polymerization of epoxy groups under microwave heating has been measured to be 14 kJ/mol.