
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том XX

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

10

МОСКВА · 1978

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ РЕАКТОПЛАСТОВ МЕТОДОМ ТОРСИОННОГО ШНУРА

Лунин А. С., Кутепов Д. Ф.

На примере фурилакритоилметоксиметилмеламинового связующего проведены термомеханические исследования и предложен дифференциальный способ изучения кинетики структурирования реактопластов методом торсионного шнура по переходной области из высокоэластического в стеклообразное состояние. Указаны пределы его применения. Введены параметры: относительная скорость отверждения, условная константа скорости отверждения и характеристическая температура структурирования.

Исследование процесса полимерообразования на всех стадиях превращения возможно методом торсионного шнура [1-3]. Целью настоящей работы является установление кинетических параметров процесса структурирования посредством этого метода.

Сущность последнего заключается в следующем. Исследуемое вещество наносили на инертную подложку, обычно на стеклонить. Полученный образец, связанный с торсионным маятником, выдерживали в определенных условиях (например, при заданном температурном режиме). Действительную часть комплексного модуля сдвига G' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ в случае крутильных колебаний в цилиндрическом образце определяли по формулам [1, 2]

$$G' = \frac{8\pi LI}{R^4 p^2} \quad (1); \quad \text{tg } \delta = \frac{1}{\pi} \ln \frac{A_n}{A_{n+1}}, \quad (2)$$

где L — длина образца, I — момент инерции системы, R — радиус образца, p — период свободных колебаний, A_n и A_{n+1} — две последовательные амплитуды.

Исследования проводили на разработанном нами торсионном приборе, схема которого представлена на рис. 1. Объектом исследований было термореактивное связующее ФАМ-2, получаемое взаимодействием гексаметоксиметилмеламина с β -(2-фурил)акриловой кислотой при мольном соотношении компонентов 1:2.

Синтез осуществляли в четырехгорлой колбе с мешалкой, термометром, трубкой для ввода инертного газа и прямым холодильником. В систему подавали очищенный от кислорода азот. Процесс вели при температуре 160° до кислотного числа 40 мг КОН/г (100 мин). Выделяющийся метанол отводили в приемник. Полученное связующее представляло собой светло-коричневую смолу, растворимую в ацетоне и метилхлориде; температура каплепадения по Уббелоду 105° .

Основные параметры торсионных измерений составляли: длина образца 120 мм , угол закручивания маятника 180° , момент инерции маятника $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$, содержание связующего в образце $30 \pm 2\%$. В качестве материала подложки применяли стеклонить марки НС-150/2.

Обычно при исследовании процесса структурирования методом торсионного шнура определяют условную жесткость G_v

$$G_v = (100/p)^2$$

Поскольку в выражении (1) существенно изменяется только p , то принимали, что G_v прямо пропорциональна G' . Для того чтобы совершенно исключить влияние остальных факторов и сделать конечное значение параметра не зависящим от тем-

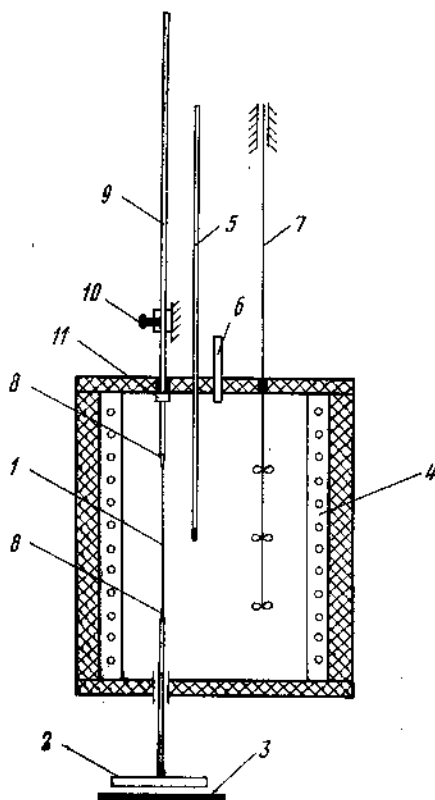


Рис. 1. Схема прибора для термических исследований полимерных систем методом торсионного шнура:

1 — образец, 2 — крутильный маятник, 3 — азимутальная шкала, 4 — электропечь, 5 — термометр, 6 — трубка для подачи газа, 7 — мешалка, 8 — зажимы, 9 — стержень, 10 — винт, 11 — упор

пературы, мы будем применять относительную изотермическую жесткость g

$$g = \left(\frac{p_m}{p} \right)^2 \cdot 100\%, \quad (3)$$

где p_m — минимальный конечный период колебаний, достигаемый при $T = \text{const}$. В дальнейшем индекс m у переменной будет означать ее величину, соответствующую p_m . Учитывая (1) и (3), получим

$$g = G'/G_m' \cdot 100 \left(\frac{\bar{R}}{R_m} \right)^4 = \mu_0 r(\beta), \quad (4)$$

где $\mu_0 = G'/G_m' \cdot 100\%$ — относительный модуль сдвига, β — степень завершенности реакции, %, $r(\beta) = (\bar{R}/R_m)^4$ — функция от β .

Как показывает приближенный расчет, $r(\beta) = 1 + 2\alpha\gamma \left(1 - \frac{\beta}{100} \right)$, где α — отно-

сительное выделение летучих при структурировании, γ — содержание связующего в образце.

Относительная жесткость и относительный модуль почти совпадают, если в процессе структурирования не происходит выделение летучих, и незначительно отличаются в противном случае (при умеренном содержании связующего). Начальное и конечное их значения одинаковы: 0 и 100%.

Как видно из уравнения (2), для определения $\text{tg } \delta$ необходимо измерение двух последовательных амплитуд. Сдвиг положения равновесия в процессе структурирования требует для этого постоянной корректировки нулевой точки. Мы определяли $\text{tg } \delta$ по формуле

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{\pi} \ln \frac{\Delta\varphi_n}{\Delta\varphi_{n+1}}, \quad (5)$$

где $\Delta\varphi_n$ и $\Delta\varphi_{n+1}$ — два последовательных угловых пути, проходимых маятником. Выражение (5) тождественно (2). Действительно,

$$\frac{A_{n-1}}{A_n} = \frac{A_n}{A_{n+1}} = \frac{A_{n-1} + A_n}{A_n + A_{n+1}} = \frac{\Delta\varphi_n}{\Delta\varphi_{n+1}}$$

Однако для определения $\Delta\varphi$ положение равновесия не имеет значения.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые, полученные нами в атмосфере азота на указанном выше объекте ФАМ-2 при различных температурах в изотермическом режиме. На всех кривых в определенной области g (примерно от 30 до 50%) величина относительной скорости отверждения (τ — время отверждения) $dg/d\tau$ достигает максимума и почти постоянна, а $d^2g/d\tau^2$ меняет знак. Из рис. 3 видно, что зависимость $dg/d\tau$, взятая при $g=40\%$, от температуры в аррениусовских координатах носит прямолинейный характер, а значит, они связаны уравнением Аррениуса

$$\frac{dg}{d\tau} = A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (6)$$

Для того чтобы раскрыть содержание величин A и E , найдем теоретический вид функции $g(\tau)$ при различных температурах. Представим для этого $dg/d\tau$ следующим образом:

$$\frac{dg}{d\tau} = \frac{dg}{d\beta} \frac{d\beta}{d\tau} \quad (7)$$

Рассмотрим отдельно функции $d\beta/d\tau$ и $dg/d\beta$. В случае, когда поперечные связи возникают в результате определенной химической реакции, константа скорости которой подчиняется уравнению Аррениуса, можно записать

$$\frac{d\beta}{d\tau} = B \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) f(\beta), \quad (8)$$

где E_a — энергия активации реакции, B — постоянная, $f(\beta)$ — функция, вид которой зависит от порядка реакции и температуры. На рис. 4 показан общий вид $f(\beta)$ при различных температурах. Пунктирные линии изображают теоретические кривые

$f = \left(1 - \frac{\beta}{100} \right)^i$ для реакций различных порядков i в случае, если бы выполня-

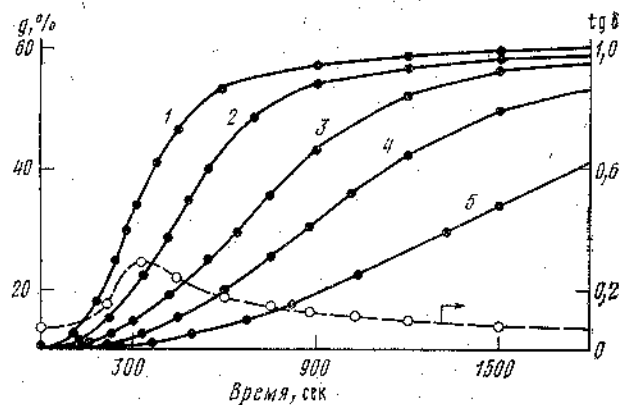


Рис. 2

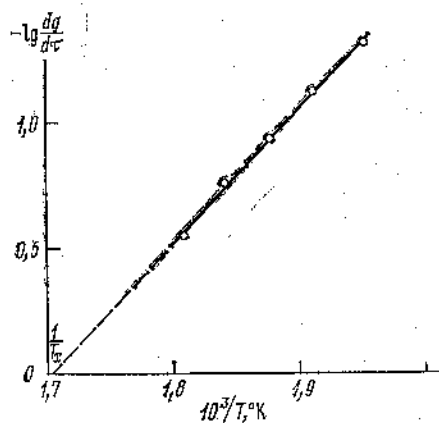


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые структурирования FAM-2 при температурах 280 (1), 270 (2), 260 (3), 250 (4) и 240° (5) и тангенс угла механических потерь при температуре 250° (пунктирная кривая)

Рис. 3. Зависимость относительной скорости отверждения FAM-2 $dg/d\tau$ при $g=40\%$ (условной константы скорости отверждения) от температуры в аррениусовских координатах; $1/T_{\infty}=1,703 \cdot 10^{-3}$, град $^{-1}$

лись соответствующие кинетические уравнения. Существенные отклонения от такой зависимости происходят после гелеобразования $\beta > \beta_g$ и особенно в результате перехода в стеклообразное состояние, положение которого изменяется с температурой. Это должно приводить к сдвигу кривых $f(\beta)$ в этой области по оси абсцисс в соответствующую сторону при изменении температуры структурирования (что условно показано для $i=2$). При этом степень завершенности реакции в точке гелеобразования, как известно [4], определяется только средней функциональностью молекул; β_m зависит от температуры незначительно.

Функция $g(\beta)$ при различных температурах определяется по соотношению (4) соответствующей зависимости относительного модуля, так как $f(\beta)$ не зависит от температуры. Очевидно, что это S-образные кривые с точкой перегиба в переходной области из высокоэластического в стеклообразное состояние. Причем, поскольку у них общая начальная точка $[0; \beta_g]$, а конечные $[100; \beta_m]$ лежат близко, то можно предположить, что в переходной области кривые должны идти параллельно в достаточно большом интервале температур. Учитывая (7) и (8), получаем

$$\frac{dg}{d\tau} = \frac{dg}{d\beta} f(\beta) B \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Из нашего предположения и рис. 4 следует, что при данном значении g в переходной области $dg/d\beta$ и $f(\beta)$, а отсюда и их произведение почти не зависят от температуры, откуда вытекает, что в уравнении (6)

$$A = \frac{dg}{d\beta} f(\beta) B; \quad E = E_a,$$

т. е. можно с большим основанием предположить, что опытная величина E весьма близка к энергии активации реакции структурирования (или лимитирующей реакции).

Определим из уравнения (9) положение точки перегиба на кривых $g(\tau)$

$$\frac{d^2g}{d\tau^2} - \frac{d^2g}{d\tau d\beta} \frac{d\beta}{d\tau} = \left(\frac{d^2g}{d\beta^2} f + \frac{dg}{d\beta} \frac{df}{d\beta} \right) f B^2 \exp\left(-\frac{2E_a}{RT}\right) = 0,$$

Имеются три решения этого уравнения: 1) $\beta < \beta_r$, $dg/d\tau = 0$, $g = 0$; 2) $\beta = \beta_m$, $dg/d\tau = 0$, $g = 100\%$; 3) $\beta = \beta_y$, $dg/d\tau = \text{макс}$, $g = g_y$. Последнее, очевидно, — интересное нас решение. Как показывает анализ уравнения, $\beta_y < \beta_x$, где β_x — абсцисса точки перегиба на кривой $g(\beta)$; однако точка $[g_y; \beta_y]$ находится в окрестности точки $[g_x; \beta_x]$ и поэтому также лежит в переходной области. Этот вывод подтверждается положением точки перегиба на экспериментальных кривых $g(\tau)$ относительно максимума тангенса угла механических потерь (рис. 2).

В работе [3] показано, что этот максимум соответствует переходу из высокоэластического в стеклообразное состояние. Итак, можно считать, что ордината точки перегиба мало зависит от температуры, что также подтверждается экспериментально.

Найдем относительную погрешность ϵ в определении $dg/d\tau$. Используя известную формулу для относительной погрешности функции [5], получаем в нашем случае

$$\epsilon = \left| \frac{d^2g}{d\tau^2} \right| \left(a_\tau + a_g / \frac{dg}{d\tau} \right) / \frac{dg}{d\tau}$$

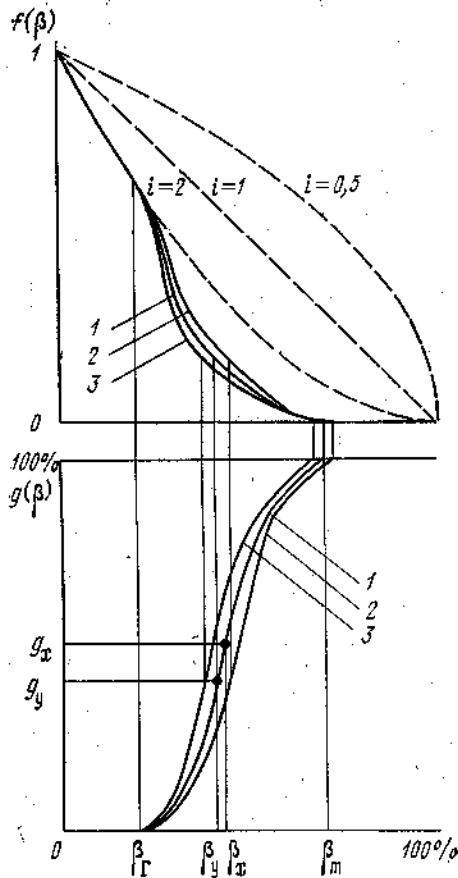


Рис. 4. Общий вид функций $f(\beta)$ и $g(\beta)$ при температурах T_1 (1), T_2 (2) и T_3 (3); $T_2 > T_1 > T_3$

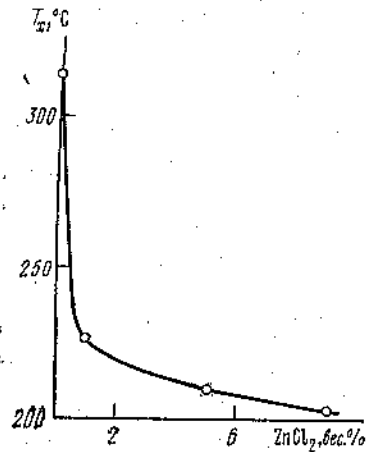


Рис. 5. Влияние количества катализатора на характеристическую температуру структурирования ФАМ-2

где a_τ и a_g — абсолютные погрешности определения соответственно τ и g . Из этой формулы видно, что ϵ стремится к нулю в точке перегиба, поэтому переходную область удобно использовать для изучения кинетики структурирования дифференциальным способом. Преобразуем для этого уравнение (9) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{d\tau} &= B \frac{dg}{d\beta} \Big|_{\beta=\beta_y} f(\beta_y) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[\frac{dg}{d\beta} f(\beta) / \frac{dg}{d\beta} \Big|_{\beta=\beta_y} f(\beta_y) \right] = \\ &= h_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \lambda(g) = h\lambda(g), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\frac{dg}{d\tau}$ — относительная скорость отверждения (мера относительной скорости изменения динамического модуля при сдвиге); $B \frac{dg}{d\beta} \Big|_{\beta=\beta_y} f(\beta_y) = h_0$ — постоянная;

$h_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = h$ — условная константа скорости отверждения;

$\frac{dg}{d\beta} f(\beta) / \frac{dg}{d\beta} \Big|_{\beta=\beta_y} f(\beta_y) = \lambda(g)$ — функция, зависящая только от g в переходной

области. В точке перегиба $\lambda(g) = 1$ и $dg/d\tau = h$. Зависимость условной константы скорости от температуры в аррениусовских координатах будет выражаться как

$$-\lg h = -\lg h_0 + \frac{E_a}{2,3R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

Для связующего ФАМ-2 (из рис. 3) $E_a = 103,9$ кДж/моль; $h_0 = 1,84 \cdot 10^8$ %/сек.

Одна особенность в данном случае — динамический характер измерений. Принимая, что термомеханические кривые равновесны, полный дифференциал модуля выразится как

$$dG' = \left(\frac{\partial G'}{\partial \beta}\right)_{t,p} d\beta + \left(\frac{\partial G'}{\partial t}\right)_{\beta,p} dt + \left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)_{\beta,t} dp$$

Для относительной изотермической жесткости полное приращение составит

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial \beta}\right)_p d\beta + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_\beta dp = \left(\frac{\partial g}{\partial \beta}\right)_p d\beta - \frac{5p_m}{g\sqrt{g}} \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_\beta dg$$

Поэтому полная производная $dg/d\beta$ особенно в переходной области несколько превышает частную $(dg/d\beta)_p$

$$\frac{dg}{d\beta} = \left(\frac{\partial g}{\partial \beta}\right)_p / \left[1 + \frac{5p_m}{g\sqrt{g}} \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_\beta\right],$$

но также не зависит от температуры, а определяется g . Чтобы не было заметного расхождения в значениях p_m , содержание связующего в образцах поддерживали примерно одинаковым.

Так как в переходной области влияние температуры на модуль особенно сильно, то для точности определений необходимо обеспечивать ее строгое постоянство.

Целесообразно ввести характеристическую температуру структурирования $T_T = E_a / 2,3R \lg h_0$. Ее можно определить также графически (рис. 3). При этой температуре, как видно из уравнения (11), максимальная относительная скорость отверждения составляет 1%/сек. Влияние количества катализатора $ZnCl_2$ на характеристическую температуру структурирования для ФАМ-2 показано на рис. 5 (T_T определена графически).

В результате интегрирования уравнения (10) получаем приближенную зависимость

$$\tau(g; T) \approx s(g) \exp \frac{E_a}{RT}, \quad (12)$$

где $s(g)$ — функция от g . В частности, для времени гелеобразования известно выражение

$$\tau_g = s_0 \exp \frac{E_a}{RT},$$

где

$$s_0 = \frac{1}{B} \int_0^{\beta_g} f(\beta) d\beta$$

Изображения $g(\tau)$ в координатах $[g, \ln \tau]$, как и следует из уравнения (12), действительно имеют характер S-образных кривых, смещающихся параллельно оси абсцисс при изменении температуры, и с ординатой точки перегиба g_y . Указанное подтверждает наши предположения относительно функций $f(\beta)$ и $g(\beta)$. Такая форма кривых нарушается только при достаточно высоких температурах структури-

рования. Приближенное соотношение (12), однако, малоприменяемо для определения E_a , поскольку $\lambda(g)$ не зависит от температуры только в переходной области и, кроме того, температура образца стабилизируется спустя некоторое время после начала термообработки. Вследствие этого значения E_a должны быть заниженными. В заключение отметим, что пределы применимости уравнения (11) ограничены областью прямолинейной зависимости. При отклонении от нее можно определять только эффективное значение энергии активации.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
13 III 1978

Литература

1. A. F. Lewis, J. K. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., 6, 422, 1962.
2. A. F. Lewis, J. K. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2296, 1963.
3. С. В. Акимов, М. В. Баркова, Пласт. массы, 1969, № 9, 65.
4. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 100.
5. Л. М. Батушев, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, «Химия», 1971, стр. 770.

THE KINETICS OF STRUCTURIZATION OF REACTIVE PLASTICS AS STUDIED BY THE METHOD OF TORSION CORD

Lunin A. S., Kutepov D. F.

Summary

Using as an example furylacryloilmethoxymethyl melamine adhesive the thermo-mechanical investigations have been carried out and the differential method of studying the kinetics of structurization of reactive plastics is presented as performed by the method of torsion cord according to the intermediate region from a high-elastic into a glass-like state. The limits of using it are shown. The following parameters are introduced: the relative rate of curing, the conventional constant of curing rate and the characteristic temperature of structurization.