

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ВЛИЯНИЯ ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКИ
НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

*Гроздов А. Г., Степанов Б. Н., Коваленко В. Я.,
Пустыльник М. Л., Матюхин В. В., Ерошина Е. Я.*

Методом газовой хроматографии проведено изучение влияния поверхности твердой подложки и толщины пленки эпоксидной композиции на структурные переходы и кинетические константы процесса отверждения. В качестве подложек использованы стеклянные шарики, тефлон, медь, стеклянный жгут и диатомитовые хроматографические носители. Проведено сравнение кинетических констант, полученных из хроматографических и микрокалориметрических данных. Показано, что метод газовой хроматографии может служить удобным средством для изучения влияния поверхности твердого тела и толщины пленки композиции на процесс отверждения наполненных термореактивных систем.

В работах [1, 2] показана возможность определения структурных переходов — гелеобразования и стеклования — и кинетических констант процессов отверждения термореактивных систем методом газовой хроматографии (ГХ). Сравнение результатов динамического газохроматографического эксперимента с хорошо известными методами (ИК-спектроскопия и микрокалориметрия) показало корректность определения этих величин. Однако хроматографический метод исследования отверждения термореактивных систем, где процесс реализуется в тонкой пленке композиции, нанесенной на поверхность твердого тела (назовем такую систему хроматографической насадкой), позволяет дополнительно исследовать влияние поверхности этого твердого тела и толщины пленки композиции на ход реакции. Использование в методе ГХ в качестве исследуемого объекта хроматографической насадки предполагает существование границы раздела между полимерной композицией и поверхностью твердого тела, что в свою очередь требует рассмотрения вопроса о влиянии границы раздела на результаты хроматографического изучения процесса отверждения. Существенное влияние границы раздела твердого тела с полимером на его физико-химические свойства показано в ряде работ (см., например, [3]). Свойства полимерных пленок, сформированных на твердой подложке, изменяются с увеличением толщины пленки и зависят от природы подложки. Так, в работе [4] показано влияние этих параметров на температурные переходы и степень кристалличности полимеров, а в работе [5] найдено, что при отверждении эпоксидных смол в тонких слоях реакция замедляется.

Цель настоящей работы — исследование влияния толщины пленки полимерной композиции на ход процесса отверждения при использовании твердых подложек с различной активностью поверхности и установление таких условий ГХ-эксперимента, в которых подобные эффекты при использовании в качестве твердого тела хроматографических носителей с высокоразвитой поверхностью можно исключить.

Исследования выполняли двумя независимыми методами: хроматографическим и микрокалориметрическим. В качестве объекта исследования использовали композицию, состоящую из эпоксидной диановой смолы DER-332 (содержание эпоксидных групп 24,3%) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДДС), взятых в стехиометрическом соотношении; методика эксперимента описана ранее [2].

Отверждение композиции проводили на различных твердых подложках, свойства которых представлены в табл. 1. Удельную поверхность подложек $s_{уд}$ определяли по низкотемпературной адсорбции криптона объемным методом [6]. Расчет изотерм адсорбции проводили методом Брунауэра — Эммета — Теллора [7] с использованием значения для площади поверхности, занимаемой адсорбированным атомом $Kr=21,5 \text{ \AA}^2$. Толщину пленки оценивали из величины $s_{уд}$ и весового соотношения композиции и твердого тела, принимая, что композиция равномерно распределена по всей поверхности.

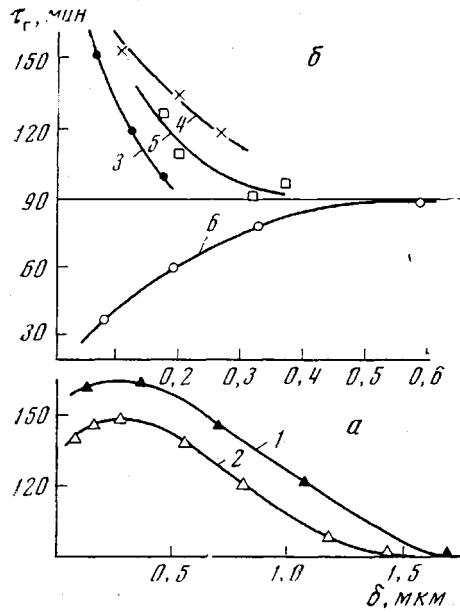


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования при 140° от толщины пленки композиции на различных твердых подложках для систем 1,2 (a) и 3—6 (б); 90 мин., истинное τ_g

Рис. 2. Кинетические кривые процессы отверждения системы 2 при 140° , полученные при толщине композиции $\delta = 1,51$ (1), 0,84 (2) и 0,31 мкм (3)

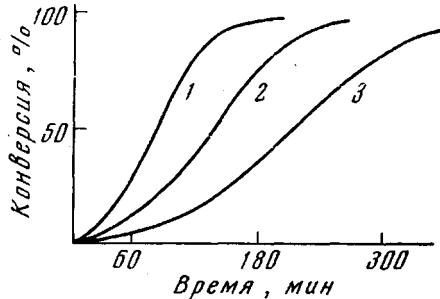


Рис. 2

При использовании в качестве твердых подложек меди и стеклянных шариков эксперименты проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, а при исследовании систем 1—3 и 6 (табл. 1) применяли прибор с детектором по теплопроводности. Максимальный объем пробы смеси стандартных веществ 0,06 мкл. Эксперименты с системой 6 выполняли на U-образной составной стеклянной колонке.

На примере времени гелеобразования τ_g , найденном при 140° для систем 1—6 (рис. 1), показано влияние толщины пленки δ и природы поверхности твердого тела на структурные переходы в отверждающейся термореактивной композиции. Время гелеобразования (истинное τ_g данной системы) — величина хорошо известная, равная 90 мин. при данной температуре.

На рис. 1 времена гелеобразования исследуемых систем, полученные при различных δ , даны в сравнении с истинным значением τ_g (прямые, параллельные оси абсцисс). Видно, что для любой из исследуемых систем, существует такая область значений δ , где τ_g зависит от толщины пленки композиции. Для различных твердых подложек эта область различна. Замедление процесса отверждения для изученных систем с уменьшением толщины пленки композиции связано, очевидно, с действием двух факторов. Во-первых, дальнодействующее энергетическое влияние поверхности подложки на структуру поверхностного слоя приводит к ограничению молекулярной подвижности компонентов композиции; во-вторых, как было показано [8], при отверждении эпоксидных смол аминами сорбируемость компонентов на твердой подложке различна, что приводит к формированию поверхностного слоя иного состава, чем композиции в блоке.

Интересно проследить за изменением области значений δ (граничный или поверхностный слой), в которой оказывается влияние твердой подложки на τ_g систем 3—6 (рис. 1, б). В системе 3 с тефлоновой подложкой, обладающей наименьшей поверхностью энергией, величина граничного слоя наименьшая. Для систем с высокой поверхностью энергией (системы 4 и 5) влияние подложки оказывается на большем расстоянии от ее поверхности и ослабевает по мере увеличения толщины пленки композиции медленнее. Обратная зависимость τ_g от δ для системы 6 связана, очевидно, с катализирующим действием аминогрупп молекул γ -аминоопропил-3-этоксисиланала, которые содержатся на стекловолокне в качестве замасливателя.

Таблица 1

Характеристика и некоторые свойства твердых подложек

Система, №	Наименование	Характеристика	$s_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Зернение, мкм
1	Хроматон N	Диатомитовый твердый носитель для хроматографии, необработанный	0,67	0,16–0,20
2	Хроматон N-AW-DMCS	То же, промытый кислотой и обработанный диметилдихлорисиланом	0,58	0,16–0,20
3	Тефлон	Хроматографический носитель	2,8	0,15–0,20
4	Стеклянные шарики	То же	0,076	0,18–0,25
5	Медь	Медная крошка	0,025	0,15–0,20
6	Стеклянный жгут (РБН 10-1260-78)	Число комплектующих нитей 30, содержание замасливателя 1% (γ -аминопропил-3-этоксисилан), $N=0,05\%$	0,34	Диаметр элементарной нити 10 мкм

Таблица 2

Константы скоростей и энергии активации реакции отверждения композиции DER-332/ДДС, полученные для систем 1 и 2 при различных толщинах пленки композиции

Система, №	$\delta, \text{мкм}$	$K, 10^{-3}, \text{сек}^{-1}$				$E (\text{ккал}/\text{моль})$ из данных	
		140°		160°		хроматографии	калориметрии
		хроматография	микрокалориметрия	хроматография	микрокалориметрия		
1	0,34	0,11	—	0,275	—	16,5	—
	0,73	0,20	—	0,45	—	14,0	—
	1,35	0,375	—	0,73	—	11,5	—
2	0,39	0,13	0,11	0,315	0,30	15,5	14,5
	0,84	0,24	0,18	0,50	0,38	13,0	13,0
	1,57	0,38	0,30	0,74	0,56	11,5	11,0

На рис. 1, а представлены аналогичные зависимости для систем 1 и 2, где в качестве подложек использованы хроматографические диатомитовые твердые носители с развитой поверхностью (средний объем пор 1,3–1,4 $\text{см}^2/\text{г}$). Для этих систем изменение τ_r с увеличением толщины пленки композиции происходит немонотонно, а оцениваемая величина граничного слоя больше, чем для ранее рассмотренных систем. Каждущееся увеличение толщины граничного слоя связано, по-видимому, в данном случае не с высокой поверхностной энергией хроматографических носителей, а с трудностью точной оценки величины δ , так как заполнение поверхности твердых носителей идет неравномерно, с первоначальным преимущественным заполнением пор носителя. Было показано [9], что для диатомитовых носителей с развитой поверхностью при нанесении на них жидкости в количестве 15% лишь 2–4% ее равномерно распределены на поверхности носителя, а остальная же масса находится в порах. Поэтому толщина граничного слоя для систем 1 и 2, оцениваемая из значений удельной поверхности носителя без учета неравномерности заполнения его пор, может быть завышена.

Неравномерностью заполнения поверхности подложки можно объяснить в этих системах и немонотонное изменение τ_r с увеличением δ . Очевидно, начиная только с композиции 10–15% на подложке (максимумы) на кривых τ_r от δ начинается преимущественное заполнение поверхности носителя, а до этого композиция заполняет в основном поры, в которых влияние поверхности оказывается меньше, так как диаметр пор достаточно велик (2–9 мкм).

Из сравнения кривых, полученных для систем 1 и 2, видно, что так же, как и в системах 3–5, большее влияние на структурные переходы в процессе отверждения термореактивной композиции оказывает подложка, обладающая более высокой поверхностной энергией.

Известно, что влияние граничного слоя на ход процесса отверждения приводит к нежелательным явлениям – к возникновению микрогетерогенности, что соответственно ухудшает механические свойства системы полимерная композиция – твердое тело.

Влияние поверхности твердой подложки на кинетику процесса отверждения изучено на примере систем 1 и 2 методами хроматографии и микрокалориметрии при 140 и 160°. Найденные константы скоростей k и энергии активации реакций E представлены в табл. 2, а на рис. 2 показаны кинетические кривые процесса отверждения для системы 2, полученные при различных значениях δ хроматографическим методом. Кинетика реакции для временной области между τ_r и τ_c (время стеклования) соответствует уравнению первого порядка. Как видно из табл. 2, k реакций отверждения в этой области уменьшаются с уменьшением толщины пленки композиции на твердом носителе.

Значения k для системы 1 при одинаковой величине δ меньше, чем для системы 2, что находится в полном соответствии с результатами по изучению влияния природы подложки на структурные переходы. При толщине пленки менее 0,4 мкм реакция отверждения в рассматриваемой временной области не подчинялась уравнению первого порядка, что, по-видимому, связано с сильным влиянием поверхности твердого носителя. Найденные энергии активаций процесса при различных значениях δ показали, что тонкая пленка композиции энергетически более устойчива.

Из изложенного выше следует, что метод ГХ является удобным для изучения влияния поверхности твердого тела на процесс отверждения наполненных термо-реактивных систем. Следует подчеркнуть, что применение метода ГХ для изучения кинетики реакций отверждения с использованием в качестве подложки хроматографических твердых носителей требует в каждом случае специального рассмотрения и учета влияния поверхности подложки.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Высокомолек. соед., **B19**, 83, 1977.
2. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Н. И. Гашникова, Т. С. Бебчук, З. И. Зайцева, Е. Я. Ерошина, Высокомолек. соед., **A19**, 2695, 1977.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A15**, 2601, 1973.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Н. Г. Попова, И. М. Насалевич, Высокомолек. соед., **A13**, 820, 1971.
6. Л. В. Киселев, В. П. Древинг, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд-во МГУ, 1973.
7. С. Грег, К. Кинг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
8. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, Высокомолек. соед., **A15**, 612, 1973.
9. В. Г. Березкин, В. И. Пахомов, К. И. Сакодынский, Твердые носители в газовой хроматографии, «Химия», 1975.

УДК 541.64:543.422.23

АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПАДА ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ В ТВЕРДОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А.

Проведено соотнесение времен спин-решеточной релаксации $T_{1\rho_i}$, характеризующих компоненты сложного спада продольной намагниченности во вращающейся системе координат, по фазам полимера и отделение процессов спин-решеточной релаксации от процессов установления равновесия в спиновых подсистемах. Показано наличие в температурных зависимостях $T_{1\rho_i}$ трех минимумов, соответствующих α -релаксации в кристаллической фазе, β - и γ -релаксации в аморфной фазе ПЭ.

Известно, что ядерная спин-решеточная релаксация во вращающейся системе координат (ВСК) более чувствительна к гетерогенности твердых тел, чем релаксация в лабораторной системе координат (ЛСК). В связи с этим возникает возмож-