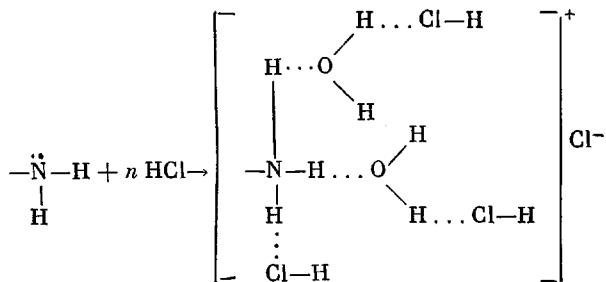


обладающий большей емкостью по аминогруппам, характеризуется более высокими значениями K_p .

По всей вероятности, в фазе анионитов, имеющих аминогруппы, происходит дополнительная сорбция молекул HCl за счет водородных связей



Подтверждением возможности такого связывания молекул кислоты фиксированными группами могут служить данные ИК-спектроскопии (рис. 3). По мере увеличения концентрации HCl в фазе смолы в области 2900–2700 и 3340 см^{-1} наблюдается рост интенсивности и уширение полос поглощения, что свидетельствует [7] об увеличении водородных связей с участием аминогрупп и молекул электролита.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что аниониты различной основности проявляют высокую поглощающую способность по отношению к соляной кислоте вследствие дополнительной сорбции молекул кислоты фиксированными ионами. Природа этой сорбции, очевидно, зависит от основности анионита, но результатирующая картина поглощения соляной кислоты твердой фазой сорбентов характеризуется значениями коэффициентов распределения, превышающими единицу.

Воронежский государственный
университет

Поступила в редакцию
13 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, «Мир», 1968.
2. K. W. Pepper, D. Reichenberg, D. K. Hale, J. Chem. Soc., 1952, 3129.
3. D. Reichenberg, W. Wall, J. Chem. Soc., 1956, 3364.
4. Н. А. Полухина, И. П. Шамрицкая, В. П. Мелешко, Ж. физ. химии, 46, 928, 1972.
5. Н. А. Полухина, И. П. Шамрицкая, В. П. Мелешко, Сб. Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж, 1974, вып. 9, стр. 49.
6. T. C. Waddington. J. Chem. Soc., 1958, 1708.
7. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.

УДК 541.64:546.32

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) является одним из перспективных направлений исследования полимеров и находит все большее применение. В ОГХ высокомолекулярное вещество используется в качестве сорбента в хроматографической колонке, и по характеристикам удерживания селективных стандартных веществ (СВ) можно проследить за изменением фазового и физического состояния полимера, исследовать характер взаимодействия между различными структурными элементами и изучить термодинамические свойства систем полимер – растворитель (СВ) [1–3].

По характеристикам удерживания СВ можно проследить за изменением физико-химических свойств и в процессе химических превращений полимеров. В настоящей работе показана возможность применения ОГХ для изучения процесса отверждения термореактивной системы.

В качестве объекта исследования выбрана композиция — эпоксидная смола ДЕР-332 (24,9% эпоксидных групп) и 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС), взятые в стехиометрическом соотношении. Образцы хроматографических насадок готовили совместным растворением смолы и отвердителя в ацетоне (хроматографически чистом) с последующим нанесением на твердый носитель Целит-545 или Хроматон-Н (0,16—0,25 мм) по методике [4] и сушкой при температуре 30° и давлении 1 тор. Полученные насадки загружали в стеклянные хроматографические колонки длиной

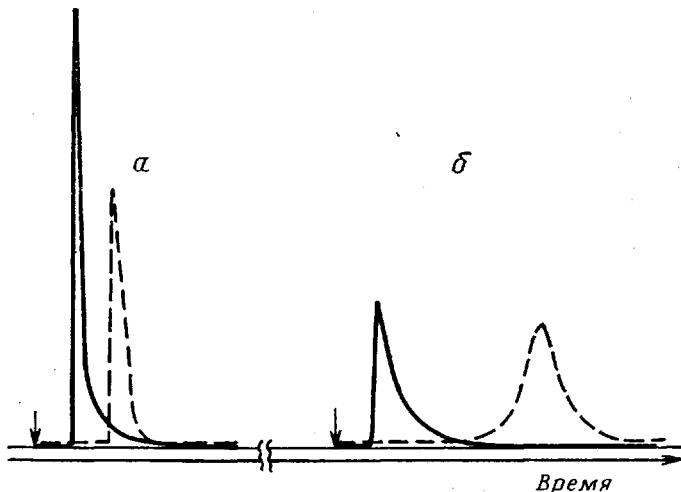


Рис. 1. Хроматограммы стандартных веществ, полученные при отверждении исследуемой системы в начальный (пунктирная линия) и конечный (сплошная линия) периоды отверждения: *a* — для метилэтилкетона, *б* — для циклогексанона

2 м и диаметром 3 мм. Рассчитанная толщина пленки композиции на носителе составляла около 10 мкм. Работу выполняли на хроматографах «Цвет-4» и ЛХМ-7А с детекторами по теплопроводности. Газ-носитель — гелий. Приборы были переоборудованы в двух основных направлениях. С целью получения точных значений характеристик удерживания были заменены вентили тонкой регулировки расхода и давления и была использована система ввода проб, при которой начало отсчета времени отмечалось автоматически в момент ввода пробы СВ. Для получения непрерывного потока газа-носителя при прогревании прибора и замене рабочих колонок в термостате смонтирована обводная система газовых линий. Рабочую колонку устанавливали в предварительно прогретый термостат прибора. Время монтажа колонки в термостате составляло 20—25 сек. После этого прибор выходил на рабочий режим 3 мин. Ошибка в измерениях параметров удерживания в переоборудованных таким образом приборах не превышала 3%, а через 15—20 мин. эта величина выходила на постоянный уровень 2%.

Предварительно были проведены эксперименты по определению оптимальных условий хроматографического опыта с исследуемым составом в качестве сорбента. Было установлено, что в интервале скоростей газа-носителя 20—30 мл/мин характеристики удерживания не зависели от скорости газа-носителя. Предполагалось также, что для данной системы эпоксидная композиция — полярие СВ адсорбционные эффекты на твердом носителе не оказывают влияния на величины удерживания.

В качестве определяющих параметров эксперимента выбраны: время удерживания *t* и высота хроматографического пика *h*. Из нескольких изученных в ходе предварительных исследований СВ наиболее характерные хроматограммы получены для метилэтилкетона и циклогексанона, т. е. для СВ, специфически взаимодействующих с функциональными группами сорбента (рис. 1).

На кривых изменения определяющего параметра h от времени отверждения (кривая 1, рис. 2) можно выделить две области, соответствующие отрезкам кривой AC и CE . На первой стадии процесса отверждения в результате роста и увеличения разветвленности молекулярных цепей полимера происходит увеличение вязкости композиции. Это приводит к понижению коэффициента диффузии молекул СВ в сорбенте. Высота хроматографического пика СВ пропорциональна квадратному корню из коэффициента диффузии и, следовательно, тоже должна уменьшаться. На кривой 1, рис. 2 этой стадии реакции соответствует область AC .

Момент резкого нарастания вязкости связан с началом образования пространственной структуры полимера и соответствует переходу системы в гелеобразное состояние (точка C). Время гелеобразования, определен-

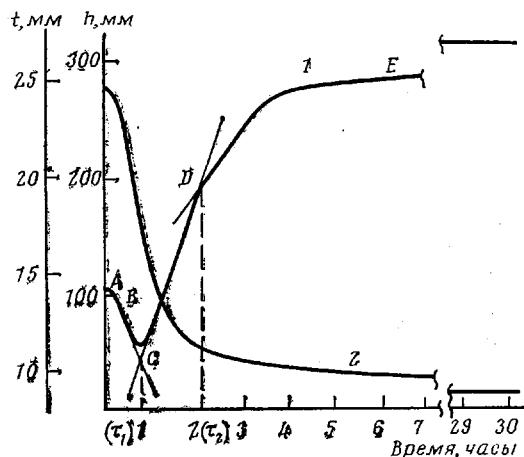


Рис. 2. Зависимость определяющих параметров h (1) и t (2) от времени отверждения t для исследуемой системы ДЕР-332 – ДДС при 160°: 1 – стандартное вещество метилэтилкетон; 2 – циклогексанон

ное из хроматографического опыта, хорошо совпадало с найденным ранее [5].

Процесс увеличения частоты спивки полимера сопровождается переходом в стеклообразное состояние. На этой стадии молекулы СВ диффундируют в объем полимерного сорбента, но за время контакта не достигается сорбции СВ всей полимерной пленкой. Процесс сорбции отклоняется от равновесного. С увеличением степени отверждения происходит переход в более глубокую область неравновесной сорбции. Для полностью отверженной системы удерживание СВ возможно, по-видимому, лишь за счет адсорбции на поверхности. С уменьшением сорбции СВ размывание хроматографической полосы в колонке уменьшается, а высота пика растет.

Из рис. 2 видно, что изменение определяющего параметра h на участке кривой CE происходит не монотонно, а наблюдается излом. Время появления излома совпадает со временем стеклования системы. Даже при высокой степени спивки (но пока система находится в высокоэластичном состоянии) молекулы СВ диффундируют в объем полимерной пленки. При стекловании коэффициент диффузии резко, на 3–4 порядка уменьшается, что приводит к появлению на кривой излома. Таким образом, точка максимума C и точка излома D связаны с изменением коэффициентов распределения и диффузии летучих СВ в результате структурных переходов.

Кривая зависимости времени удерживания СВ от времени отверждения (кривая 2, рис. 2) имеет типичный вид кинетической зависимости.

Изучая зависимость определяющих параметров СВ в процессе отверждения термореактивной системы, можно определить характерные точки процесса – гелеобразования t_1 , стеклования t_2 . На наш взгляд, это пред-

ставляет интерес, так как метод ОГХ позволяет работать с небольшим количеством термореактивной композиции и дает возможность изучать особенности отверждения на различных подложках и в очень тонких слоях.

Известно, что в ряде случаев точность хроматографического эксперимента при ОГХ составляет 10–15% и зависит от применяемого оборудования. Поэтому процесс отверждения изучаемой системы воспроизводили 20 раз на двух хроматографах различных марок. Меняли также форму и длину хроматографических колонок. Следует отметить, что хотя значения h и отличались по абсолютной величине, причем в некоторых случаях на 10–15%, форма кривых и положения на них характерных точек C и D и рассчитанные из них времена гелеобразования и стеклования не отличались более чем на 2%, т. е. определялись с погрешностью, соответствующей точности измерения определяющих параметров в хроматографическом эксперименте.

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

Поступила в редакцию
30 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Березкин, А. Н. Генкин, Успехи химии, 41, 1136, 1972.
2. J. E. Guillet, New Development in Gas Chromatography, N. Y., 1973.
3. В. В. Помазанов, В. М. Пантелейева, Т. А. Полякова, Н. Ф. Зеленкова, Г. Д. Михайлов, В. А. Руденко, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 213.
4. Э. Лейбнитц, Г. Г. Штруппе, Руководство по газовой хроматографии, «Мир», 1969.
5. P. G. Babayevsky, J. K. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2067, 1973.