

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ РЕАКТОПЛАСТОВ  
МЕТОДОМ ТОРСИОННОГО ШНУРА**

*Лунин А. С., Кутепов Д. Ф.*

На примере фурилакрилоилметоксиметилмеламинового связующего проведены термомеханические исследования и предложен дифференциальный способ изучения кинетики структурирования реактопластов методом торсионного шнуря по переходной области из высокогезастрического 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 шнуря [1-3]. Целью настоящей работы является установление кинетических параметров процесса структурирования посредством этого метода.

Сущность последнего заключается в следующем. Исследуемое вещество наносят 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  $\tan \delta$  в случае крутильных колебаний в цилиндрическом образце определяли по формулам [1, 2]

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

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  $\beta$ -фурилакриловой 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  $160^\circ$  до кислотного числа  $40 \text{ mg KOH}/1 \text{ g}$  (100 мин). Выделяющийся метанол отводили в приемник. Полученное связующее представляло собой светло-коричневую смолу, растворимую в ацетоне и метиленхлориде; температура каплепадения по Уббелоде  $105^\circ$ .

Основные параметры торсионных измерений составляли: длина образца 120 мм, угол закручивания маятника  $180^\circ$ , 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 шнуря определяют условную жесткость  $G_y$

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

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

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

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

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

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

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

сительное выделение летучих при структурировании,  $\gamma$  – 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  $\tan \delta$  необходимо измерение двух последовательных амплитуд. Сдвиг положения равновесия в процессе структурирования требует для этого постоянной корректировки нулевой точки. Мы определяли  $\tan \delta$  по формуле

$$\tan \delta = \frac{1}{\pi} \ln \frac{\Delta\phi_n}{\Delta\phi_{n+1}}, \quad (5)$$

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

$$\frac{A_{n-1}}{A_n} = \frac{A_n}{A_{n+1}} = \frac{A_{n-1} + A_n}{A_n + A_{n+1}} = \frac{\Delta\phi_n}{\Delta\phi_{n+1}}$$

Однако для определения  $\Delta\phi$  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 ( $\tau$  – 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 аррениусовых 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-

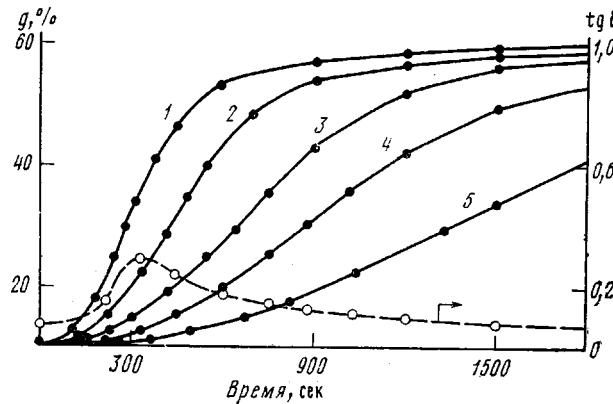


Рис. 2

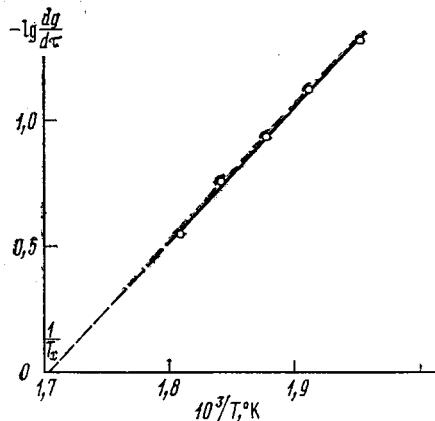


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые структурирования ФАМ-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 ФАМ-2  $dg/d\tau$  при  $g=40\%$  (условной константы скорости отверждения) от температуры в аррениусовских координатах;  $1/T_x = 1,703 \cdot 10^{-3}$ , 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;  $\beta_m$  зависит от температуры незначительно.

Функция  $g(\beta)$  при различных температурах определяется по соотношению (4) соответствующей зависимости относительного модуля, так как  $r(\beta)$  не зависит от температуры. Очевидно, что это S-образные кривые с точкой перегиба в переходной области из высокояэластического 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)  $\beta \ll \beta_r$ ,  $dg/d\tau = 0$ ,  $g = 0$ ; 2)  $\beta = \beta_m$ ,  $dg/d\tau = 0$ ,  $g = 100\%$ ; 3)  $\beta = \beta_y$ ,  $dg/d\tau = \text{макс}$ ,  $g = g_y$ . Последнее, очевидно, интересующее нас решение. Как показывает анализ уравнения,  $\beta_y < \beta_x$ , где  $\beta_x$  — 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 высокоэластичного в стеклообразное состояние. Итак, можно считать, что ордината точки перегиба мало зависит от температуры, что также подтверждается экспериментально.

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

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

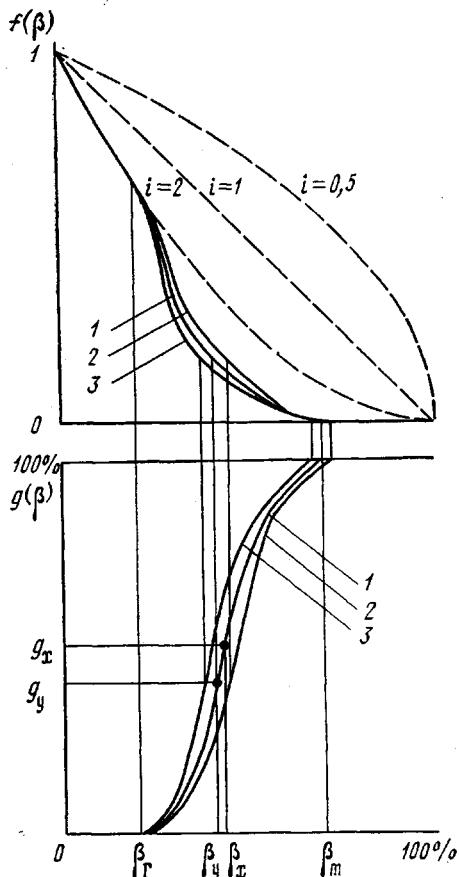


Рис. 4. Общий вид функций  $f(\beta)$  и  $g(\beta)$  при температурах  $T_1$  (1),  $T_2$  (2) и  $T_3$  (3);  $T_2 > T_1 > T_3$

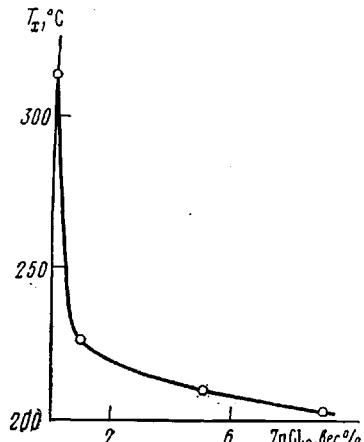


Рис. 5. Влияние количества катализатора на характеристическую температуру структурирования ФАМ-2

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

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

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;

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

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

В точке перегиба  $\lambda(g)=1$  и  $dg/dt=h$ . 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)  $E_a=103,9 \text{ кДж/моль}$ ;  $h_0=1,84 \cdot 10^9 \text{ %/сек.}$

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

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

Для относительной изотермической жесткости полное приращение составит

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

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

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

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  $T_x=E_a/2,3R \lg h_0$ . 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 ( $T_x$  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

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

где

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

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, малоприемлемо 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. Батунер, 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., Kutepor 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.