

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 1

УДК 541(64+127):543.544

## К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Гроэдов А. Г., Степанов Б. Н.*

Предложенный ранее газо-хроматографический метод изучения процессов отверждения термореактивных систем требует соблюдения условий равновесной хроматографии. В настоящей работе рассмотрены вопросы, связанные с установлением равновесия газ – полимер в условиях динамического хроматографического эксперимента, и выяснен механизм сорбции стандартного вещества отверждающейся системой в различные моменты процесса. Показана необходимость строгого подхода к выбору рабочих условий опыта. Рассмотрены ван-деемтеровские зависимости в течение всего процесса отверждения.

В работах [1–3] показано, что метод газовой хроматографии может быть использован для исследования процессов отверждения эпоксидных смол. Для успешного применения указанного метода необходимо подобрать условия эксперимента таким образом, чтобы реализовать режим равновесной газожидкостной хроматографии. Это подтверждают результаты настоящей работы, в которой проведено изучение влияния различных условий опыта на точность определения кинетических параметров процесса отверждения.

Изучены хроматографические характеристики колонки, содержащей в качестве неподвижной фазы термореактивную композицию — эпоксидная смола DER-332 (Dow Chemical, Corp., США) — 4,4'-диаминодифенилсульфон в стехиометрическом соотношении. Режим работы хроматографа выбран таким, чтобы обеспечить протекание в неподвижной фазе термоотверждения со скоростью, достаточной для измерения хроматографических характеристик в любые моменты отверждения с достаточной точностью. В качестве сорбата применили метилэтилкетон, обладающий селективным взаимодействием с эпоксидными группами; газ-носитель — гелий. Для работы использовали хроматограф ЛХМ-8МД (модель 2), переоборудованный, как в работе [1]. Методика приготовления хроматографических насадок описана ранее [1].

Признаком выполнения равновесных условий в газовой хроматографии является независимость основной хроматографической величины — удерживаемого объема  $V_g'$  — от скорости газового потока  $w$  в хроматографической колонке. На рис. 1, а представлены экспериментальные кривые зависимости  $V_g'$  от  $w$  в различные моменты отверждения смолы. Как видно из рис. 1, а,  $V_g'$ , а следовательно, и определяющий параметр — время удерживания  $t_R'$ , связанный с  $V_g'$  линейной зависимостью, чувствителен к изменению скорости газового потока. Однако в области  $w$  от 1 до 6 см<sup>3</sup>/мин это влияние практически не проявляется и  $\Delta V_g'$  отличается от значения  $V_g'$ , экстраполированного к нулевой скорости газового потока, не более чем на 1%.

На рис. 1, б представлены кривые зависимости изменения  $t_R'$  относительно начального времени удерживания  $t_n'$  от времени процесса  $\tau$ , которые, как следует из работы [2], должны характеризовать кинетику от-

верждения. Кривые, полученные при  $w > 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ , чувствительны к изменению скорости газового потока. Кинетические кривые отверждения той же термогенеративной композиции, полученные двумя независимыми методами (ИК-спектроскопия и микрокалориметрия) в пределах ошибки опыта, хорошо коррелировали с аналогичными кривыми, полученными методом газовой хроматографии при  $w < 6 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Влияние скорости газового потока проявлялось и при определении структурных переходов термогенеративной композиции методом газовой хроматографии (рис. 1, в). Положение минимума на кривой зависимости  $h$  (высота хроматографического пика) от  $\tau$ , соответствующего времени ге-

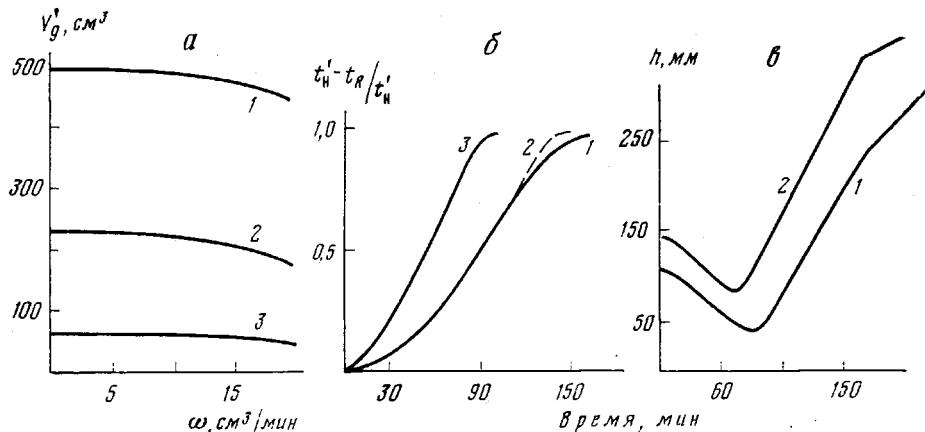


Рис. 1. Влияние скорости газового потока на хроматографические параметры в различные временные моменты отверждения системы DER-332 – диаминодифенилсульфон при  $140^\circ$

а — зависимость  $V_g'$  от  $w$  при различных  $\tau$ : 1 — 10, 2 — 90, 3 — 150 мин.; б — зависимость изменения относительного времени удерживания от  $\tau$  при различных  $w$ : 1 — 5, 2 —  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; в — зависимость  $h$  от  $\tau$  при различных  $w$ : 1 — 5, 2 — 10, 3 —  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$

леобразования системы  $\tau_r$ , смешалось при  $w > 7 \text{ см}^3/\text{мин}$  (истинное значение  $\tau_r$  данной системы 90 мин.). Как видно из рис. 1, в, положение характерного излома на кривой  $h$  не зависит ни от  $\tau$ , соответствующего времени стеклования системы  $\tau_c$ , ни от скорости газового потока а, наоборот, более четко проявляется при больших значениях  $w$ .

Для корректного определения термодинамических и физико-химических величин методом газовой хроматографии необходимо также установить независимость  $V_g'$  от величины пробы сорбата  $V_{np}$ . Это условие соответствует линейной изотерме распределения сорбата между газовой и неподвижной фазами. Установлено, что для обычных колонок оно выполняется при  $V_{np} \approx 0,1 - 0,01 \text{ мкл}$ , а в ряде случаев и при  $V_{np} > 0,1 \text{ мкл}$ . Изучение влияния  $V_{np}$  на вид приведенной кинетической кривой показало, что в нашем случае система чувствительна к размеру пробы сорбата при  $V_{np} > 0,06 \text{ мкл}$ . Причем наиболее сильно это влияние проявляется в области  $\tau_r$  и после  $\tau_c$ . Очевидно, чувствительность к  $V_{np}$  в области гелеобразования связана с сильным влиянием на изотерму сорбции внутренней диффузии в неподвижной фазе, что будет показано ниже. В области же после  $\tau_c$  коэффициент распределения сорбата между неподвижной и газовой фазами больше единицы и размывание обусловлено внешней диффузией в газовой фазе.

Представленные результаты показывают, что при изучении процесса отверждения термогенеративной системы с помощью газовой хроматографии необходимо соблюдать строгие требования при выборе рабочей скорости газового потока и величины пробы сорбата.

При отверждении эпоксидных смол происходят структурные изменения, сопровождающиеся значительным возрастанием вязкости (на 3–4 порядка).

ка), падением коэффициента диффузии и переходом системы из жидкого в твердое агрегатное состояние. При изучении процесса отверждения такой системы методом газовой хроматографии изменение сорбционных свойств ее может происходить не только за счет превращения функциональных групп, но и за счет изменения механизма сорбции — перехода от объемной сорбции к адсорбции на поверхности исследуемой композиции.

Необходимо иметь четкое представление о том, в какой области процесса отверждения какой механизм сорбции реализуется — газожидкостный с адсорбцией сорбата объемом неподвижной фазы, газоадсорбционный, когда сорбция его осуществляется поверхностью неподвижной фазы, или смешанный. Сорбционные процессы, происходящие в хроматографической колонке, сопровождаются переносом сорбата из газовой в неподвижную фазу и лимитируются, как известно, диффузией в газовой фазе, переходом сорбата из газа на поверхность неподвижной фазы и диффузией в ней. При использовании в качестве неподвижной фазы отверждающейся термореактивной композиции следует ожидать в процессе отверждения изменения последних двух вкладов и соотношения между ними. Способность к переходу сорбата из газовой фазы на поверхность неподвижной фазы, очевидно, определяется (особенно для селективных сорбатов) наличием на поверхности неподвижной фазы сорбционных центров, в роли которых выступают функциональные группы неподвижной фазы. Так как при термо-отверждении число их уменьшается, то и переход из газовой фазы на поверхность будет замедляться. Диффузия же в жидкой фазе зависит не только от наличия функциональных групп, но и от величины свободного объема и вязкости неподвижной фазы. Изучение величин вкладов различных механизмов сорбции в общую величину удерживаемого объема позволяет охарактеризовать процесс сорбции и дает информацию об условиях его протекания.

Общий удерживаемый объем сорбата является аддитивной функцией удерживания на отдельных фазах реального сорбента [4] и при выполнении условия полного покрытия поверхности макропленкой неподвижной фазы может быть представлен трехчленным уравнением

$$V_{ns} = K_l V_{ls} + K_g S_{ls} + K_s K_s S_{ss},$$

где  $V_{ns}$ ,  $S_{ls}$  и  $V_{ls}$  — истинный объем удерживания, поверхность раздела газ — неподвижная фаза и объем неподвижной фазы, отнесенные к  $1 \cdot 10^{-3}$  кг твердого носителя соответственно;  $S_{ss}$  — удельная поверхность твердого носителя;  $K_l$ ,  $K_g$  и  $K_s$  — коэффициенты распределения в системах газ — объем неподвижной фазы, газ — поверхность неподвижной фазы и газ — поверхность твердого носителя соответственно.

Исследование качества покрытия твердого носителя пленкой неподвижной фазы, проведенное в соответствии с работой [5] для отверженной и неотверженной эпоксидной композиции, а также для композиций в процессе ее термообработки, показало, что при содержании неподвижной фазы на твердом носителе  $\geq 5$  вес. % достигается сплошность покрытия, которая не нарушается и в процессе термоотверждения.

Для оценки вкладов различных механизмов сорбции (уравнение (1)) использована методика, описанная в работе [4]. Представленные на рис. 2 зависимости объемов удерживания сорбата от объемов неподвижной фазы носят линейный характер, причем наклон кривых изменяется для систем с различной степенью отверждения. Изменение угла наклона кривых, полученных в различные моменты отверждения, свидетельствует об изменении коэффициента распределения сорбата по мере термоотверждения. Кроме того, из рисунка видно, что в моменты отверждения до  $\tau_f$  адсорбция сорбата на поверхности газ — неподвижная фаза, и неподвижная фаза — твердый носитель практически отсутствует ( $K_g$  и  $K_s \approx 0$ ), так как при экстраполяции зависимости  $V_{ns} = f(V_{ls})$  прямые практически проходят через начало координат. Это позволяет сделать вывод о том, что адсорбционные

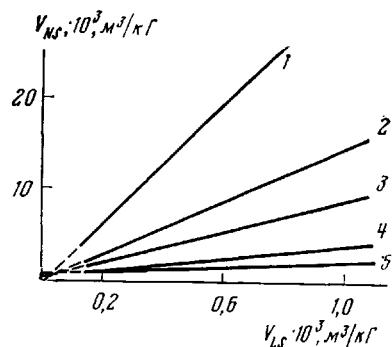


Рис. 2

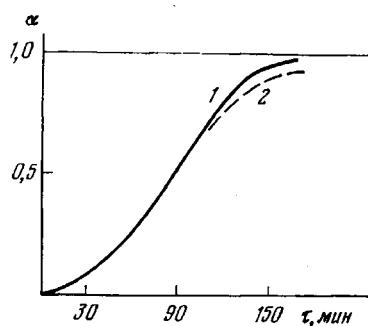


Рис. 3

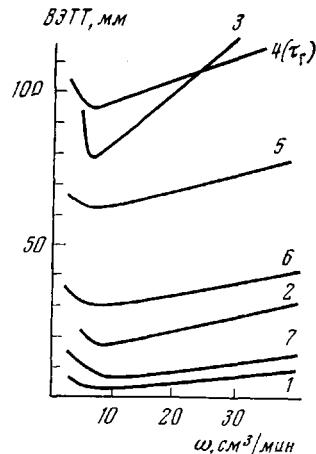


Рис. 4

явления, проявляющиеся после  $\tau_r$  (отрезок, отсекаемый на оси ординат), связаны с адсорбией на поверхности неподвижной фазы. Адсорбция на поверхности твердого носителя более вероятна для низковязкой неотверженной неподвижной фазы. Из рассмотренных результатов следует, что до точки гелеобразования реализуются условия равновесной газожидкостной хроматографии, после гелеобразования появляется вклад сорбции на поверхности неподвижной фазы, а после стеклования сорбция сорбата проходит практически лишь за счет адсорбции на поверхности неподвижной фазы и реализуется газоадсорбционный вариант хроматографии. Величины вкладов адсорбции и растворения, рассчитанные по уравнению (1), приведены в таблице, из которой видно, что вклад поверхностью адсорбции в области стеклования достигает 30% от экспериментально измеренного удерживаемого объема. Вклад адсорбции на поверхности неподвижной фазы зависит от температуры. Из изученного механизма сорбции сорбата отверждающейся композицией следует, что законы равновесной ГЖХ, на которых основаны результаты, изложенные в работе [2], полностью применимы до  $\tau_r$ . После  $\tau_r$  необходимо учитывать вклад в общий объем удерживания адсорбции на поверхности неподвижной фазы. Однако доля этого вклада относительно мала. В качестве примера на рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные из результатов хроматографического эксперимента с учетом и без учета адсорбции на поверхности неподвижной фазы. Рассчитанные из кривых константы скорости реакции отверждения равны соответственно  $0,44 \cdot 10^3$  и  $0,465 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ , т. е. отличаются на 5,5% и лежат в пределах погрешности метода.

Наиболее полную картину процессов, проходящих в хроматографической колонке, дает кривая Ван-Деемтера (зависимость высоты эквива-

лентной теоретической тарелки от скорости газового потока). В хроматографическом эксперименте при термоотверждении неподвижной фазы эффективность колонки должна значительно изменяться, так как меняются коэффициенты распределения и диффузии. Как видно из рис. 4, на котором представлены кривые Ван-Деемтера, полученные в различные моменты отверждения, эффективность колонки в начале процесса ( $\tau=5$  мин.) достаточно высока (высота эквивалентной теоретической тарелки наименьшая) и соизмерима с эффективностью колонок, применяемых для аналитических целей. С течением времени в колонке проходит отверже-

**Вклад растворения и адсорбции в величину  
удерживаемого объема при 140° для различных  
временных моментов отверждения**

Время отверждения, мин.	$\frac{K_l V_{lS}}{V_{NS}} \cdot 100$	$\frac{K_{gl} S_{lS}}{V_{NS}} \cdot 100$
10	100	0
90 ( $\tau_r$ )	100	0
120	92	8
170	82	18
200 ( $\tau_c$ )	72	28

ние неподвижной фазы, вязкость ее возрастает, что приводит к резкому (в 15–20 раз) падению эффективности. Положение минимума на кривой зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки от  $w$  практически не меняется, а наклон правой ветви кривой увеличивается, что соответствует задержке массообмена в неподвижной фазе, приводящей к искаложению результатов, получаемых при высоких значениях  $w$ . Затем эффективность колонки снова возрастает, почти достигая к концу процесса своего первоначального значения. Увеличение эффективности сопровождается расширением области оптимальных скоростей и уменьшением наклона правой ветви параболы. Здесь, как было показано ранее, происходит переход в область газоадсорбционной хроматографии и скорость внутреннего массообмена уже не лимитирует процесс.

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

Поступила в редакцию  
31 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Высокомолек. соед., B19, 83, 1977.
2. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Н. П. Гашникова, Т. С. Бебчук, З. И. Зайцева, Е. Я. Ерошина, Высокомолек. соед., A19, 2695, 1977.
3. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, В. Я. Коваленко, М. Л. Пустыльник, В. В. Матюхин, Е. Я. Ерошина, Высокомолек. соед., A19, 2808, 1977.
4. В. Г. Березкин, В сб. Успехи хроматографии, «Наука», М., 1972, стр. 215.
5. В. Г. Березкин, В. М. Фатеева, Ж. анализ. химии, 25, 2023, 1970.

#### THE STUDY OF CURRING KINETICS OF EPOXIDES BY GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Grozdzov A. G., Stepanov B. N.

#### Summary

Gas chromatography method, proposed by authors earlier for the study of curring processes in the thermoreactive systems, needs observing the conditions of equilibrium chromatography. This paper considers the problems connected with the achievement of gas — polymer equilibrium under dynamic chromatographic experimental conditions. It was found the sorption mechanism of standard substance by curring system during different instants of the process. It was shown the necessity of the strict approach to the choice of working conditions of the experiment. The Van-Deemter's dependences during the whole curring process are considered.