

УДК 541.64:532.135

**РЕОКИНЕТИКА СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ЭПОКСИКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ОЛИГОМЕРА
ОТВЕРДИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ**

Куличихин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П.,
Кожина В. А., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я.

Комплексом реологических методов изучен процесс отверждения эпоксикремнийорганического олигомера металлорганическими отвердителями различной функциональности — тетрабутоксититаном и полибутоксититанфосфорксаном. Построены феноменологические модели реохимии отверждения и проведено их сопоставление с известными уравнениями для отвердителей иной природы.

Структура и свойства сетчатых полимеров, образующихся при отверждении реакционноспособных олигомеров, во многом определяются функциональностью реагирующих компонентов — олигомера и отвердителя [1]. Этот факт обусловлен характером и распределением узлов сетки по длине молекулы олигомера, т. е. в конечном счете топологическими особенностями образующихся сетчатых структур. При рассмотрении роли функциональности отвердителя самостоятельное значение имеет вопрос о влиянии этого фактора на кинетические закономерности процесса отверждения, хотя в литературе имеются указания на существенные различия в характере нарастания ММ и, следовательно, вязкости реакционной системы при изменении числа центров роста макромолекулярных цепей [2, 3]. Цель настоящей работы — изучение влияния функциональности отвердителя на кинетическую модель процесса отверждения на примере эпоксикремнийорганического олигомера и двух металлорганических отвердителей, отличающихся по своей функциональности.

Проведенные ранее исследования отверждения эпоксидных олигомеров отвердителем аминного типа с невысокой функциональностью (дициандиамидом) показали [4, 5], что феноменологическая кинетика этого процесса может быть успешно описана уравнением следующего типа:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1+c\beta), \quad (1)$$

где β — степень превращения, определяемая из реологических или калориметрических измерений [4—6]; k — константа скорости, характеризующая скорость процесса при $\beta \rightarrow 0$; c — константа, определяющая эффект автоускорения процесса.

Близкое по характеру уравнение было получено также в результате изучения кинетики отверждения калориметрическим или реологическим методами ненасыщенных полиэфирных смол [7, 8], эпоксидных олигомеров [9], кремнийорганических смол [10], силоксановых каучуков [11].

В настоящей работе была сделана попытка установить, насколько общим является уравнение (1) и каким образом природа отвердителя влияет на кинетические закономерности отверждения. При этом степень отверждения β будем определять по относительному изменению модуля упругости $\beta = \frac{G_t - G_0'}{G_\infty' - G_0'}$, где G_0' — начальное значение модуля, G_∞' — максимальное значение модуля при полной конверсии, а G_t' —

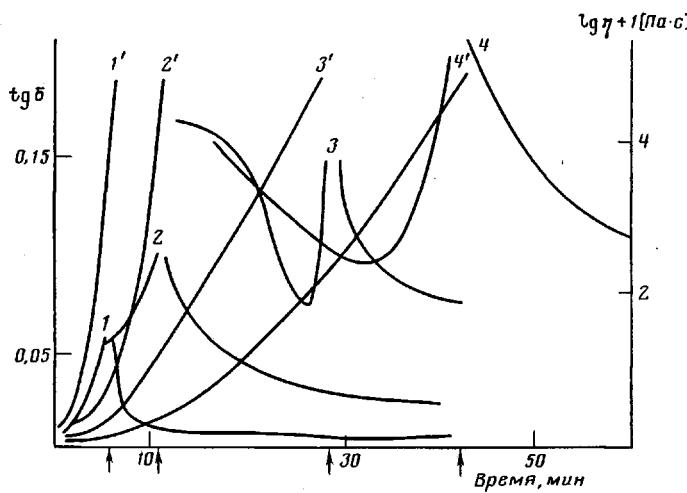


Рис. 1. Определение положения точки гелеобразования по изменению η ($1'-4'$) и $\text{tg } \delta$ ($1-4$) для системы эпоксикремнийорганический олигомер – ПБТФ с соотношением компонентов 100 : 7,5 вес. ч. Стрелками показаны точки гелеобразования. Температура: 1, $1' - 180$, 2, $2' - 160$, 3, $3' - 140$, 4, $4' - 120^\circ$

текущее значение модуля в момент времени t . Поскольку в нашем случае $G'_0 \ll G_\infty'$ во всех случаях $\beta_0 = G'_0/G_\infty'$. Такое определение β автоматически позволяет удовлетворить граничным условиям: $\beta=0$ при $t=0$ и $\beta=1$ при $t \rightarrow \infty$. Изменение модуля во времени обусловлено возрастанием плотности узлов сшивок, причем эффективными могут быть и физические, и химические связи [11].

Общность вида функции $\beta(t)$, выражаемая уравнением «автокатализического» типа (1), заставляет поставить вопрос, является ли это обстоятельство формальным или же отражает некоторые физико-химические закономерности процесса отверждения. Если речь идет только о «реологической» степени превращения, определенной так, как это сделано выше, то можно было бы полагать, что $\beta(t)$ всегда окажется S-образной функцией (автокаталитического типа). Но если определять $\beta(t)$ калориметрическим методом, когда интенсивность тепловыделений пропорциональна скорости химической реакции, то установленная по этим измерениям автокаталитичность хода функции $\beta(t)$ и ее совпадение с реологической степенью превращения [12] не дают возможность считать уравнение (1) вполне тривиальным и заставляют думать, что его вид связан с физико-химическими причинами, внутренне присущими отверждаемому олигомеру. Используемый реологический метод не является прямым структурным методом и позволяет лишь дать феноменологическое описание наблюдаемого хода функции $\beta(t)$ и установить ее связь с природой отверждаемой системы.

В качестве отвердителей были выбраны металлорганические соединения с бутоxильными функциональными группами – полибутокситанофосфороксан (ПБТФ) и тетрабутокситан (ТБТ), функциональность которых соответственно равна 14 и 4. Функциональность ПБТФ рассчитывали на основании определения его средней ММ и концентрации бутоxильных групп. Кинетику процесса отверждения исследовали с помощью реологического метода, который, как было показано [4–6], является информативным методом регистрации образования сшитых структур. При этом особый интерес представляет возможность комбинированного использования вискозиметрии (для характеристики процесса отверждения до точки гелеобразования) и динамического метода, позволяющего наблюдать за процессом структурирования на всем его протяжении – от начальных стадий до полного завершения процесса. Вязкость реакционных систем на начальных стадиях отверждения определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (ГДР) с рабочим узлом конус – плоскость, а динамические измерения проводили с помощью крутильного маятника МК-3, параллельно определяя модуль упругости композиции G' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$. Подробно методика подготовки образцов и проведения эксперимента описана в работах [5, 6]. Исследования проводили в широком интервале составов, в том числе и на композициях, содержащих одинаковое количество реакционных (бутоxильных) групп отвердителей.

Положение точки гелеобразования определяли двумя независимыми методами: во-первых, по положению максимума тангенса угла механических потерь и, во-вторых, по фиксируемому с помощью вискозиметрии моменту потери реакционной системой текучести, что экспериментально выражалось в отрыве отверждающегося материала от рабочих поверхностей ротационного вискозиметра. Сопоставление полученных таким образом результатов для системы эпоксикремнийорганический олигомер – ПБТФ приведено на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о практически точном совпадении положения точки гелеобразования, определенном двумя различными методами, что указывает как на достоверность определения положения гель-точки (t_g оценивается с ошибкой до ± 1 мин), так и на сходные условия проведения процесса отверждения непосредственно в ротационном вискозиметре и крутильном маятнике.

Экспериментальные зависимости, характеризующие кинетику изменения реологической степени превращения β в процессе отверждения эпоксикремнийорганического олигомера ТБТ и ПБТФ, приведены на рис. 2, а и 3. Для сравнения на рис. 2, б показаны зависимости $\beta(t)$ для процесса отверждения эпоксикремнийорганического олигомера отвердителем иной химической природы с функциональностью 4 – дициандиамидом (ДЦДА). Результаты, приведенные на рис. 2 и 3, показывают, что при использовании в качестве отвердителя ТБТ и ДЦДА наблюдается одинаковый характер зависимостей $\beta(t)$, тогда как эти же зависимости для системы эпоксикремнийорганический олигомер – ПБТФ имеют иной вид. Действительно, в последнем случае отсутствует S-образный характер кривой при относительно низких температурах ($<200^\circ$), и процесс отверждения заканчивается при $\beta < 1$.

Вывод о том, что при $t \rightarrow \infty \beta < 1$ основан на отнесении G'_t не к $G'(t \rightarrow \infty)$ при данной температуре, а к максимально возможному значению G' , полученному в высокотемпературной области. При этом важно, что наблюдаемая температурная зависимость G'_∞ не имеет никакого отношения к собственно температурной зависимости модуля. Действительно, прямые измерения G' при разных температурах для образца, полностью отверженного при высокой температуре, показали, что для такого образца G' практически не зависит от температуры, в то время как на рис. 3 видна отчетливо выраженная зависимость $G'_\infty(T)$, т. е. здесь действительно можно с уверенностью говорить о неполной конверсии ($\beta < 1$ при $t \rightarrow \infty$). В самом общем виде возможность незавершенности процесса при недостаточной подвижности реагирующих компонентов была показана при моделировании автокатализитических бимолекулярных реакций [13].

Что касается отсутствия S-образного хода зависимости $\beta(t)$, то этот факт может быть просто связан с формой представления экспериментальных данных, т. е. с тем, что начальный кажущийся «индукционный» участок зависимости $\beta(t)$ слишком мал, чтобы стать заметным в выбранной временной шкале.

Достижение точки перегиба вряд ли можно однозначно связать с образованием сплошной трехмерной структуры (т. е. с достижением гель-точки), поскольку, как уже отмечено, G' отражает существование сетки как физических, так и химических связей. Может так быть (и это наблюдалось в работе [4]), что сетка физических связей не выражена явно и измеримые значения модуля (до точки перегиба) появляются только, когда уже образовался гель.

Однаковый характер зависимостей $\beta(t)$ для отвердителей невысокой функциональности, но различной химической природы указывает на возможность описания кинетики отверждения системы эпоксикремнийорганический олигомер – ТБТ уравнением (1). Интеграл данного уравнения имеет следующий вид:

$$\ln \frac{1+c\beta}{1-\beta} = (1+c)kt \quad (2)$$

Анализ этой формулы применительно к описанию реохимии процессов отверждения и простая методика определения констант k и c подробно описаны в работах [4, 5]. Проведенные в соответствии с указанным подходом расчеты показали, что феноменологическая кинетика

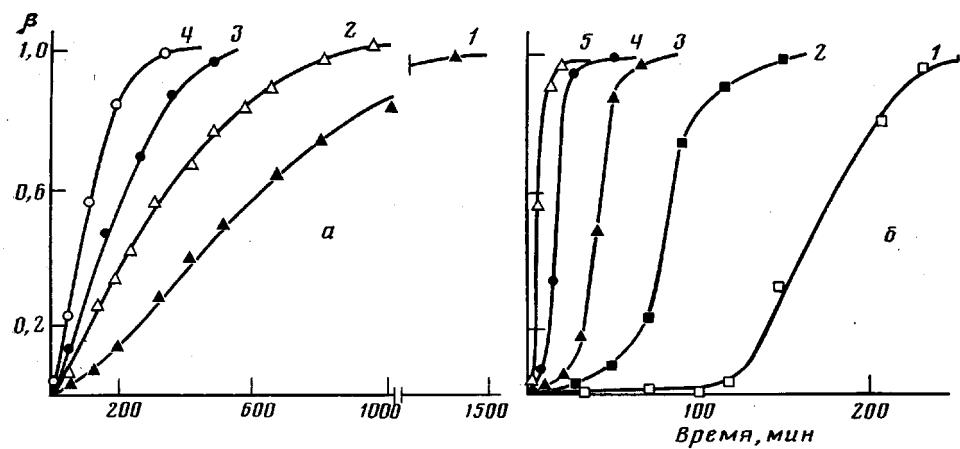


Рис. 2. Зависимость степени превращения β от времени для систем эпоксикремний-органический олигомер — ТБТ (а) и эпоксикремнийорганический олигомер — ДЦДА (б). Температура: а: 1 — 170, 2 — 180, 3 — 190, 4 — 200°; б: 1 — 150, 2 — 160, 3 — 170, 4 — 180, 5 — 190°

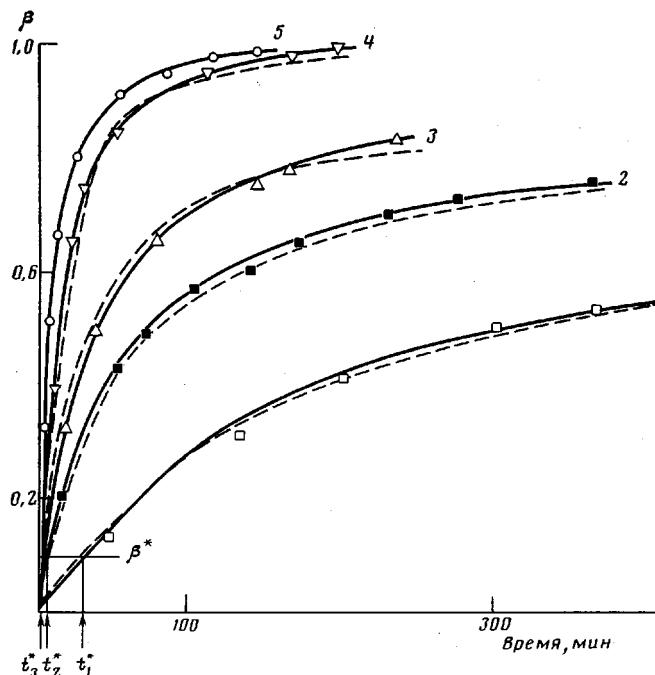


Рис. 3. Зависимость степени превращения β для системы эпоксикремнийорганический олигомер — ПБТФ от времени при температурах отверждения 140 (1), 160 (2), 180 (3) и 220° (4). β^* — степень превращения в точке гелеобразования t^* . Здесь и на рис. 6 сплошные кривые — эксперимент, штриховые — расчет по формуле (6)

отверждения эпоксикремнийорганического олигомера ТБТ полностью описывается уравнением (1). По зависимости $k(T)$ была определена эффективная энергия активации процесса отверждения, равная 75 кДж/моль.

В то же время константа, характеризующая эффект автоускорения, практически не зависит от температуры. Совершенно аналогичные результаты были получены и для системы эпоксидный олигомер — ДЦДА [4, 5].

Таким образом, полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что, несмотря на абсолютное различие химической природы отвердителей (ТБТ и ДЦДА), процессы отверждения эпоксикремнийорганических олигомеров в обоих случаях хорошо описываются кинети-

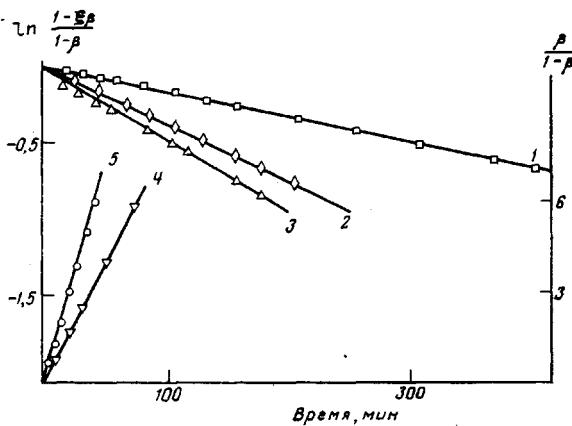


Рис. 4. Зависимости $\ln \frac{1-\xi\beta}{1-\beta}$ (1-3) и $\frac{\beta}{1-\beta}$ (4, 5) от вре-

мени для системы эпоксикирмнийорганический олигомер –
ПБТФ (100:7,5) при температурах отверждения 140 (1),
160 (2), 180 (3), 200 (4) и 220° (5)

ческим уравнением (1). Поскольку это уравнение носит довольно общий характер [7, 11] для олигомеров различного химического строения, следует обсудить физический смысл применения уравнения с автоускорением к процессам отверждения. В классической химической кинетике указанное уравнение успешно описывает автокатализитические реакции, причем для каждого процесса подразумевается совершенно конкретный химический механизм автокатализа. Детальное исследование химизма начальных стадий отверждения эпоксидных олигомеров на модельных системах также показало возможность самоускорения реакции, обусловленного появлением гидроксильных групп [14] или даже имеющимися в олигомере примесями [9, 15]. Однако закономерности процесса отверждения в блоке при условии одновременного протекания множества реакций, по всей вероятности, значительно отличаются от взаимодействия модельных химических соединений или по крайней мере существенно искажаются. Поэтому в феноменологической кинетике отверждения эффект автоускорения возможно имеет не чисто химический смысл, а обусловлен теми или иными физико-химическими причинами, например структурной микрогетерогенностью [16].

Именно с этой точки зрения представляет особый интерес рассмотрение закономерностей отверждения при использовании отвердителя с идентичными реакционными группами, но высокой функциональности – ПБТФ. В данном случае трудно предположить, что возможно значительное перераспределение концентрации функциональных групп в процессе отверждения. Как отмечено, зависимости $\beta(t)$ для системы эпоксикирмнийорганический олигомер – ПБТФ (рис. 3) принципиально отличаются от аналогичных зависимостей для отвердителей с невысокой функциональностью. Математическое описание кинетики отверждения такой системы должно учитывать возможность неполной конверсии, т.е. незавершенности реакции при относительно низких температурах проведения процесса ($T < 200^\circ$). По этой причине можно предложить уравнение следующего вида [12, 17]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1-\xi\beta), \quad (3)$$

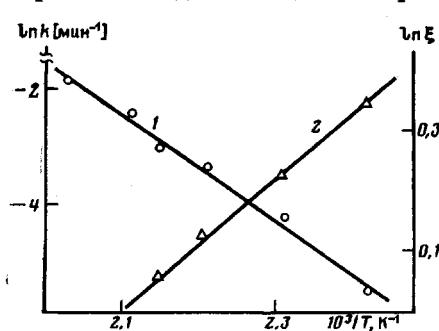
где ξ – безразмерный параметр, учитывающий явление автоторможения. При $\xi=1$ уравнение (3) превращается в уравнение второго порядка

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)^2 \quad (4)$$

Согласно выражению (3), при определенных условиях проведения процесса реакция завершается при неполной конверсии, т. е. $\beta_\infty < 1$. Скорость реакции становится равной нулю при выполнении следующего условия:

$$\beta_\infty = \xi^{-1}, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0 \quad (5)$$

Используя уравнение (5), легко определить значение константы автоторможения для каждой конкретной температуры проведения реакции.



Интеграл (3) имеет следующий вид:

$$\beta = \frac{\exp[(1-\xi)kt] - 1}{\exp[(1-\xi)kt] - \xi} \quad (6)$$

или в более удобной для анализа форме

$$\ln \frac{1-\xi\beta}{1-\beta} = (1-\xi)kt \quad (7)$$

Таким образом, определяя величину ξ из условия (5) графическим построением зависимостей $\beta(t)$ в координатах $\ln \frac{1-\xi\beta}{1-\beta} - t$ можно

проверить применимость уравнения (3). На рис. 4 приведена анаморфоза экспериментальных данных в ко-

ординатах формулы (7) для температур 140–190° и в координатах урав-

Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции k (1) и константы автоторможения ξ (2) от температуры для системы эпоксиремниорганический олигомер – ПБТФ

нения второго порядка $\frac{\beta}{1-\beta} - t$ для 200 и 220°. Получение линейных

зависимостей в указанных координатах свидетельствует о справедливости уравнения (3) и его применимости для феноменологического описания кинетики изученного процесса отверждения. На основании этих данных были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах. Температурная зависимость константы скорости k и константы автоторможения ξ в аррениусовских координатах приведена на рис. 5. Эффективная энергия активации процесса отверждения, определенная из зависимости $\ln k - \frac{1}{T}$, оказалась равной 75 кДж/моль, т. е.

значения энергии активации процессов отверждения при использовании ТБТ и ПБТФ полностью совпадают, что свидетельствует об одинаковой химической природе протекающих при отверждении реакций.

Энергия активации эффекта автоторможения E_ξ , рассчитанная по уравнению аррениусовского типа $\xi = \xi_0 \exp(E_\xi/RT)$, составляет ~10 кДж/моль (в отличие от энергии активации, рассчитанной по температурной зависимости c , которая равна нулю). Величина E_ξ того же порядка, что и энергия активации диффузионных процессов, что, вероятно, свидетельствует о том, что наблюдаемое торможение реакции связано с переходом реакции при низких температурах в диффузионно-контролирующую область. На это же указывает тот факт, что увеличение концентрации ПБТФ в реакционной системе до 15 вес. ч. не приводит к существенному изменению величин констант ξ (рис. 6), которые являются функцией только температуры (рис. 3). Сравнение экспериментальных и рассчитанных по формуле (6) при найденных значениях констант k и ξ зависимостей $\beta(t)$ приведено на рис. 3 и 6. Как видно из этих рисунков, наблюдается практически полное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными, что свидетельствует о достоверности как предложенной кинетической модели отверждения, учитывающей ав-

тоторможение процесса, так и найденных значений кинетических констант.

Таким образом, полученные результаты убедительно показывают, что функциональность отвердителя при неизменности химической природы принимающих участие в процессе реакционноспособных групп оказывает решающее влияние на вид кинетического уравнения, используемого для описания отверждения. Увеличение функциональности отвердителя и в конечном счете реакционной системы в целом приводит к трансформации наиболее общего для процессов отверждения уравнения

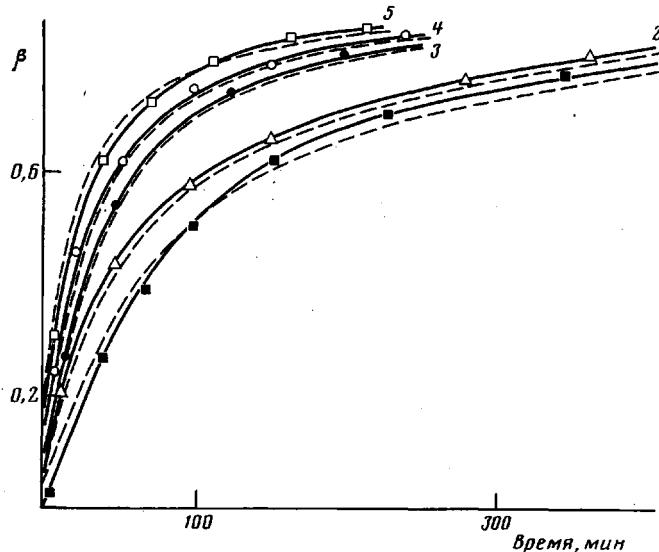


Рис. 6. Зависимость степени превращения β от времени для системы эпоксиремниорганический олигомер – ПБТФ при 180°. Соотношение отвердителя вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – 10; 5 – 15

с автоускорением в уравнение, отражающее возможность автоторможения процесса по мере его протекания. Вероятно, оба этих эффекта обусловлены физико-химическими явлениями, сопровождающими процесс формирования сетчатых структур. Можно предположить, что при высокой функциональности отвердителя уже после первых актов реакции система достаточно быстро достигает точки гелеобразования вследствие формирования сплошной и достаточно редкой сетки – макрогеля. Образование такой структуры ограничивает подвижность связанных химическими и физическими связями молекул олигомера. Об этом свидетельствует также очень низкая степень завершенности реакции β^* в гель-точке ($\leq 0,1$) и небольшое содержание гель-фракции [6]. Полученные результаты указывают на необходимость рассмотрения физико-химических явлений при изучении процессов отверждения, поскольку именно эти явления могут определять кинетические закономерности процесса и, в конечном счете, структуру и свойства образующегося материала.

Авторы выражают благодарность Б. А. Розенбергу за ценные критические замечания, сделанные им при обсуждении рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
- Landin D. T., Macosko C. W. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 2, p. 65.
- Бучнева Т. М., Куличихин С. Г., Габриелян Г. А., Артемова М. Н., Ананьев Л. А., Малкин А. Я., Роговин З. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 799.
- Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2149.
- Куличихин С. Г. В кн.: Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах.

- ствах, газогенераторах и химических реакторах. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1983, с. 88.
6. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И., Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 11, с. 864.
 7. Kamal M. R. Polymer Engng Sci., 1974, № 3, p. 231.
 8. Han C. D., Lem K. W. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 10, p. 31; 1984, v. 29, № 5, p. 1879.
 9. Sourour S., Kamal M. R. Thermoch. Acta, 1976, v. 14, № 1, p. 41.
 10. Куличихин С. Г., Шувалова Г. И., Кожина В. А., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 3, с. 498.
 11. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Народицкая Е. Я., Поздняков В. Я., Юницкий И. Н., Киреев В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 10, с. 2040.
 12. Куличихин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Кожина В. А., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я. В кн.: Процессы переноса в структурирующихся жидкостях. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1985, с. 63.
 13. Иржак В. И., Переходов Н. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 3, с. 630.
 14. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1975, с. 39.
 15. Dutta A., Ryan M. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 3, p. 635.
 16. Липатов Ю. С. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. Физика и химия каучука и резины, Москва, 1984.
 17. Бегишев В. П., Болгов С. А., Лавочник Ю. Б., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 9, с. 1852.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
19.II.1985

RHEOKINETICS OF STRUCTURIZATION OF EPOXYORGANOSILICON OLIGOMER WITH CURING AGENTS OF VARIOUS FUNCTIONALITY

Kulichikhin S. G., Astakhov P. A., Chernov Yu. P.,
Kozhina V. A., Golubenkova L. I., Mal'kin A. Ya.

Summary

The curing of epoxyorganosilicon oligomer with organometallic curing agents of various functionality — tetrabutoxytitanium and polybutoxytitanium phosphoroxane has been studied by the complex of rheological methods. Phenomenological models of rheokinetics of curing were proposed and compared with known equations for curing agents of differing nature.