

УДК 541(127+64):532.135

## КИНЕТИКА И РЕОЛОГИЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Куличихин С. Г., Шувалова Г. И., Кожина В. А.,  
Чернов Ю. П., Малкин А. Я.

С помощью комплекса реологических методов исследован процесс отверждения полифенилметилсилоксанового олигомера. Показана возможность решения обратной кинетической задачи и получено кинетическое уравнение, описывающее изменение механических характеристик олигомера в процессе отверждения.

Кинетические закономерности образования трехмерных полимерных структур на основе реакционноспособных олигомеров широко обсуждаются в литературе [1–3]. Основными объектами экспериментальных исследований, проводимых в этом направлении, являются эластомеры, эпоксидные, полиэфирные или изоцианатные олигомеры, отверждаемые соединениями различного типа. Во всех случаях система представляет собой смесь реакционноспособного олигомера и отвердителя, функциональные группы которого взаимодействуют с активными группами олигомера. Кинетику отверждения таких систем изучали, используя калориметрические и реологические методы [4–6], причем кинетика процесса и топология образующейся структуры определяются природой и функциональностью реагирующих соединений — олигомера и отвердителя. Особое место в этом ряду соединений занимают кремнийорганические олигомеры, отверждение которых может протекать без добавления второго компонента при взаимодействии гидроксильных групп, присутствующих в исходном соединении. Изучение макрокинетики отверждения таких систем, помимо прикладного аспекта (определение времени «живучести», точки гелеобразования и т. п.), представляет общий научный интерес, поскольку может дать информацию о механизме и физико-химических закономерностях образования сетчатых структур в подобных материалах. В этой связи цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики отверждения олигомеров полифенилметилсилоксана реологическим методом и создание количественной модели процесса, отражающей физико-химические закономерности структурирования в таких системах.

Многообразие химических реакций, протекающих при отверждении, ограничивает применение различных экспериментальных методов, поскольку каждый из традиционных методов исследования химической кинетики отверждения (химико-аналитический, спектроскопический, анализ гель-золь фракций и т. п.) может отражать какую-либо одну сторону процесса и не давать объективной информации об изменении свойств реакционной массы в процессе структурирования. Как показано в ряде работ [3–10], весьма информативным прямым методом, характеризующим образование спиральных структур, является реологический метод. Особый интерес представляет возможность комбинированного использования вискозиметрии (для изучения реокинетики процесса структурирования до достижения гель-точки, когда реакционноспособный олигомер способен к необратимым деформациям) и динамического метода, позволяющего наблюдать процесс структурирования после потери изучаемой системой текучести, т. е. фактически изучать процесс отверждения на всем его

протяжении — от начальных стадий существования низковязкого олигомера до завершения реакции и образования стеклообразного твердого тела.

В качестве объекта исследования в настоящей работе использовали кремний-органический фенилметилсиликсановый олигомер с соотношением фенильных и метильных радикалов 1:1, содержащий 2% гидроксильных групп. Исследование начальных стадий отверждения до точки гелеобразования проводили на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус — плоскость ПИРСИ-1М. Поскольку выделяющаяся в процессе отверждения вода, возможно, несколько искажает данные вискозиметрических определений, за положение точки гелеобразования считали среднее значение из 3—5 определений, когда разброс между параллельными измерениями не превышал 10%.

Динамические характеристики отверждения кремнийорганического олигомера определяли на крутильном маятнике МК-3, параллельно измеряя модуль упругости отверждающейся композиции  $G'$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  при рабочей частоте ~1 Гц. Образцы для испытаний готовили следующим образом: стеклоткань (бесщелочную, алюмоборосиликатного состава), отожженную от замасливателя, пропитывали 50%-ным раствором полифенилметилсиликсанового олигомера в бутилацетате на пропиточной машине. Из полученного препрега на лабораторном прессе прессовали необходимые образцы при температуре  $105 \pm 5^\circ$  и давлении 30 атм. Размер образцов  $100 \times 10 \times 1$  мм. Кинетические эксперименты проводили при температурах отверждения 170, 190, 230 и  $250^\circ$ . При такой методике проведения экспериментов определяли величины механических характеристик системы, состоящей из стеклоткани и нанесенного на ее поверхность связующего, подобно хорошо известному методу ТВА [11], только в нашем случае для расширения диапазона измеряемых величин использовали не пучок волокон, а стеклоткань. Поскольку механические характеристики подложки (стеклоткани) за время эксперимента не меняются, изменение модуля упругости и тангенса угла механических потерь такой системы определяются изменением свойств связующего в процессе отверждения.

Основные экспериментальные данные в виде зависимостей модуля упругости  $G'$ , тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  и вязкости  $\eta$  отверждающегося олигомера от времени приведены на рис. 1 и 2. Как видно, повышение температуры приводит к закономерному ускорению реакции отверждения и более быстрому достижению точки гелеобразования («гель-точки»). В настоящей работе достижение гель-точки оценивали по моменту отрыва реакционной массы от рабочих поверхностей ротационного вискозиметра, что фактически отвечает некоторому весьма высокому уровню вязкости. Важно отметить, что определенная таким образом гель-точка практически совпадает с моментом достижения максимального значения  $\tan \delta$ .

Положение точки гелеобразования в общем случае определяется кинетикой процесса отверждения и по температурной зависимости времени достижения точки гелеобразования  $t^*$  (или обратной величины  $1/t^*$ ), построенной в координатах  $\ln t^* - 1/T$  можно рассчитать эффективную (кажущуюся) энергию активации, т. е. получить кинетическую характеристику процесса, важную с точки зрения технологических приложений, поскольку она характеризует чувствительность системы к изменению температуры. В большинстве работ [8—12], посвященных изучению реологии отверждающих композиций, именно этим (наряду с набором экспериментальных данных) ограничивались реохимические исследования. Следует отметить, что полученные реохимические данные по зависимости модуля упругости от времени, как было показано для других систем [6, 7, 13], допускают полную кинетическую обработку. При таком подходе за основную кинетическую характеристику процесса — степень превращения  $\beta$  — принимают следующую величину:

$$\beta = \frac{G' - G'_0}{G_\infty' - G'_0}, \quad (1)$$

где  $G_\infty'$ ,  $G'_0$  и  $G'$  — соответственно конечное, начальное и текущее значения динамического модуля упругости композиции, состоящей из стеклоткани и отверждающегося олигомера при фиксированной частоте ~1 Гц.

Рассмотрение зависимости определенной таким образом степени превращения  $\beta$  от времени позволяет количественно судить о кинетике протекающих выше температуры стеклования

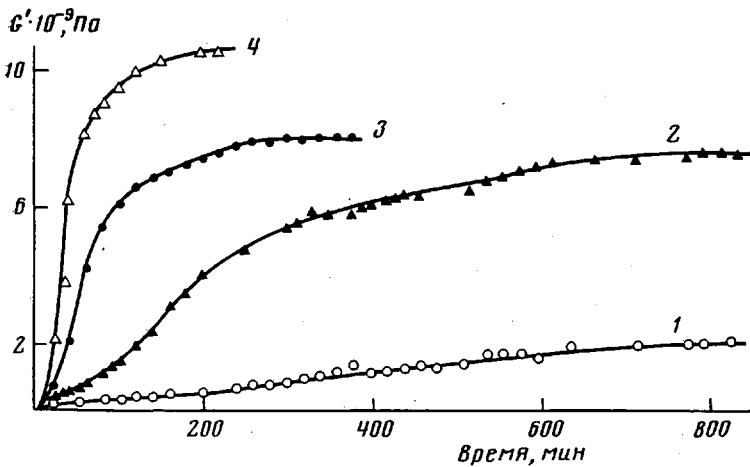


Рис. 1. Изменение модуля упругости  $G'$  в процессе отверждения полифенилметилсилоxанового олигомера при различных температурах.  
Здесь и на рис. 2, 3 и 6  $T=170$  (1),  $190$  (2),  $230$  (3) и  $250^\circ$  (4)

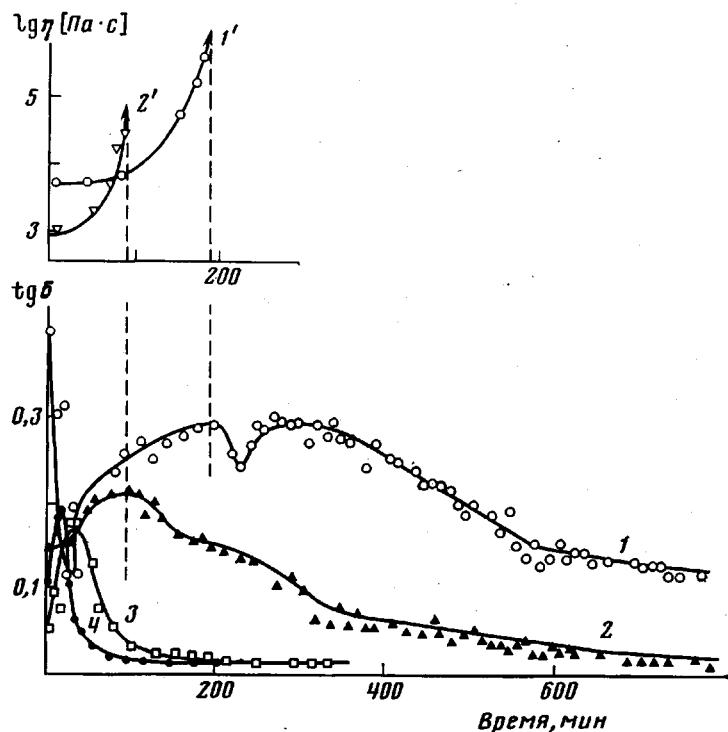


Рис. 2. Изменение тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (1-4) и вязкости ( $1'$ ,  $2'$ ) в процессе отверждения

отверждающейся композиции [6, 7, 13]. Задача, которой будет посвящена дальнейшая часть статьи, состоит в выборе и обосновании формы кинетического уравнения, описывающего наблюдаемые зависимости  $\beta-t$ , а затем — решения обратной задачи, т. е. определение констант феноменологической модели по экспериментальным данным.

Поскольку рассматриваемый процесс отверждения протекает при взаимодействии гидроксильных групп друг с другом, то можно ожидать, что он описывается кинетическим уравнением второго порядка. Как показали спектроскопические измерения [14], в некотором диапазоне степеней отверждения эта реакция, характеризуемая по убыванию гидроксильных групп, действительно может быть описана таким способом.

Однако в данной системе следует с осторожностью подходить к трактовке ИК-спектроскопических измерений, так как, во-первых, по нашему мнению, достаточно трудно надежно идентифицировать гидроксильные группы при непрерывном выделении воды в процессе реакции и, во-вторых, убывание гидроксильных групп может быть связано с удлинением цепи олигомера, а не с процессом структурирования.

Тем не менее прежде всего необходимо проверить предположение о возможности описания изучаемого процесса кинетическим уравнением второго порядка.

Как показывают зависимости, приведенные на рис. 3, экспериментальные данные не описываются линейными зависимостями в координатах  $\beta/(1-\beta)-t$ , следующих из уравнения второго порядка.

В целом ряде работ, начиная, по-видимому, с работы [12], кинетику структурирования описывали уравнением автокаталитического типа, которое в простейшем варианте имеет вид

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1+C\beta), \quad (2)$$

где  $C$  — константа, отражающая эффект автокатализа.

Интегрирование этого уравнения дает выражение

$$\ln \frac{1+C\beta}{1-\beta} = (1+C)kt, \quad (3)$$

которое в предположении достаточно большой константы автокатализа ( $C\beta \gg 1$ ) можно переписать следующим образом:

$$\ln C + \ln \frac{\beta}{1-\beta} = (1+C)kt \quad (4)$$

Однако обработка экспериментальных данных, проведенная согласно формуле (4), также не приводит к положительному результату (рис. 3), т. е. точки в координатах  $\ln [\beta/(1-\beta)]-t$  не ложатся на прямые. В этом состоит характерное отклонение поведения полисилоксановых смол от того, что известно для ряда других олигомеров [6, 7].

Следовательно, изучаемая система обладает определенными специфическими особенностями, которые не позволяют описать кинетику ее отверждения известными выражениями. Если исходить из естественного предположения о том, что отверждение олигомеров данного типа осуществляется через взаимодействие гидроксильных групп, то по аналогии с другими отверждающимися системами [15], можно рассмотреть общую скорость процесса отверждения как сумму двух скоростей — в общем объеме и в локальных областях повышенной концентрации функциональных групп

$$V = V_1 + V_2, \quad (5)$$

где  $V_1$  — скорость процесса при гомогенном протекании отверждения,  $V_2$  — скорость процесса в локальных областях с повышенной концентрацией реакционных групп.

Можно полагать, что  $V_2$  пропорциональна степени превращения, поскольку количество таких областей увеличивается с глубиной реакции. Тогда для данной системы формулу (5) можно записать в виде следующего уравнения:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)^2 + kC(1-\beta)^2\beta \quad (6)$$

или

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)^2(1+C\beta) \quad (7)$$

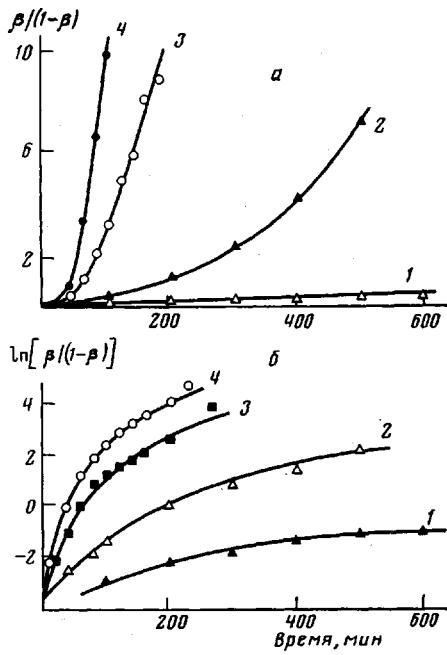


Рис. 3. Зависимости  $\beta/(1-\beta)$  (а) и  $\ln[\beta/(1-\beta)]$  (б) от времени протекания процесса отверждения

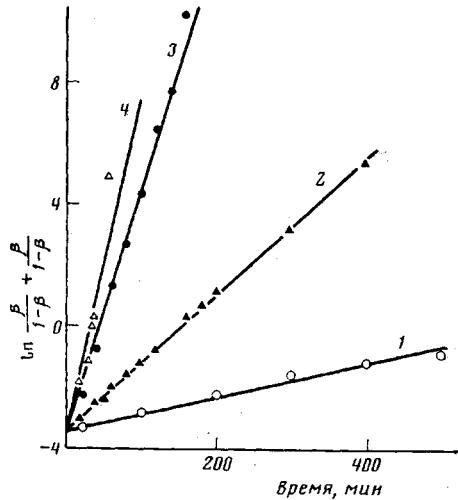


Рис. 4. Зависимость  $\ln \beta(1-\beta) + \beta/(1-\beta)$  от времени протекания процесса отверждения

Интегрирование уравнения (7) дает выражение

$$\frac{C}{1+C} \ln \frac{1+C\beta}{1-\beta} + \frac{\beta}{1-\beta} = (1+C)kt \quad (8)$$

Проведем анализ полученной формулы. Предполагая справедливым условие  $C \gg 1$  и  $C\beta \gg 1$ , получим выражение,

$$\ln C + \ln \frac{\beta}{1-\beta} + \frac{\beta}{1-\beta} = (1+C)kt, \quad (9)$$

которое является уравнением прямой в координатах  $\left( \ln \frac{\beta}{1-\beta} + \frac{\beta}{1-\beta} \right) - t$ .

Пересечение этой прямой с осью ординат дает значение  $\ln C$ , а тангенс угла наклона — произведение  $(1+C)k$ . Таким образом, в этом случае возможно определение численных значений констант  $k$  и  $C$ .

На рис. 4 приведена аноморфоза экспериментальных данных согласно формуле (9). Как показывают результаты, представленные на этом рисунке, экспериментальные данные действительно спрямляются в указанных координатах, что свидетельствует о справедливости кинетического уравнения (7) и тех предпосылок, касающихся физико-химических особенностей этой реакции, которые привели к его получению. В этом случае функция  $\beta-t$  представляет собой S-образную кривую с точкой перегиба, отвечающей условию  $\frac{d^2\beta}{dt^2} = 0$ , при 30%-ной конверсии. Как показали

экспериментальные данные, для исследованного олигомера величина константы  $C$  не зависит от температуры и равна 33, т. е. действительно  $C \gg 1$  и условие  $C\beta \gg 1$  начинает выполняться с  $\beta \approx 0,2$ . Численные значения констант скорости реакции при различных температурах приведены ниже.

$T^\circ$	170	190	230	250
$k \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup>	1,7	6,8	25	36

Температурная зависимость констант скорости в аррениусовских координатах приведена на рис. 5, где также представлена зависимость от

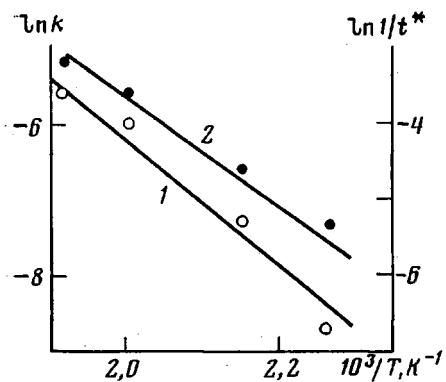


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости константы скорости реакции  $k$  (1) и обратного времени гелеобразования  $1/t^*$  (2) от температуры отверждения ( $k$ , мин $^{-1}$ ;  $t$ , мин)

Рис. 6. Сравнение экспериментальных (сплошные линии) и расчетных (штриховые) зависимостей  $\beta-t$

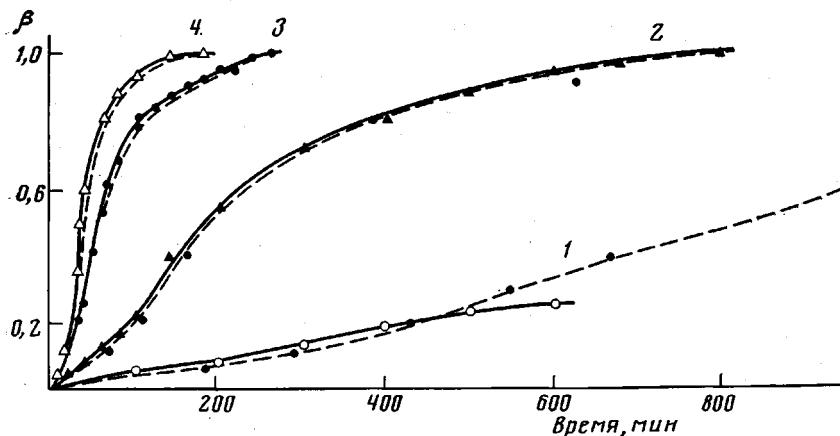


Рис. 6

температуры обратного времени достижения точки гелеобразования. Величина эффективной энергии активации, рассчитанная по этим двум параметрам, совпадает и равна 67 кДж/моль (16 ккал/моль). Это любопытный результат, показывающий, что в данном случае энергия активации начальной скорости отверждения ( $k$  — характеризует начальную скорость реакции) совпадает с энергией активации более глубокого процесса гелеобразования.

Для окончательного суждения о справедливости выбранной реоинженерной схемы и рассчитанных значений констант необходимо сравнить экспериментальные и расчетные зависимости  $\beta-t$ . Как видно из рис. 6, наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей степени превращения от времени при температурах отверждения 190, 230 и 250°. В то же время при 170° при удовлетворительной корреляции экспериментальной и расчетной функций  $\beta-t$  на начальных участках отверждения, наблюдается их расхождение после достижения 20%-ной конверсии (400 мин от начала реакции). Эта точка совпадает со вторым максимумом на зависимости  $\text{tg } \delta-t$  (рис. 2), что по физическому смыслу соответствует, как показано в работе [11], стеклованию реакционной системы. При переходе через температуру стеклования скорость реакции резко замедляется. Это выражается в отклонении экспериментальных кривых  $\beta-t$  от расчетных и превышении последних над экспериментом.

Таким образом, использование комплекса реологических методов позволяет провести изучение процесса структурирования реакционноспособных олигомеров на всем его протяжении — от низковязкого (текущего) до стеклообразного состояния реакционной системы. Реологический метод позволяет успешно решать обратную задачу определения констант модели для отверждающихся систем, характеризующихся достаточно сложными кинетическими закономерностями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и физикохимия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1967.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
3. Schneider N. S., Sprouse J. F., Hagnauer G. L., Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 4, p. 304.
4. Sourour S., Kamal M. R. Thermochim. Acta, 1976, v. 14, p. 41.
5. Mussatti F. G., Macosko C. W. Polymer Engng Sci., 1973, v. 13, № 3, p. 236.
6. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Багизат Б. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Моккалеев Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2149.
7. Куличихин С. Г. В кн.: Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах. Минск: ИТМО АН БССР, 1983, с. 88.
8. Lipshitz S. D., Macosko C. W. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 12, p. 803.
9. Senich G. A., MacKnight W. J., Schneider N. S. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 4, p. 313.
10. Papanicolaou G. C., Paipetis S. A., Theocaris P. S. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, p. 903.
11. Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 5, p. 353.
12. Kamal M. R. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 3, p. 231.
13. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубченкова Л. И., Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 11, с. 864.
14. Шувалова Г. И., Пшеницына В. П., Пахомов В. И., Перевертов А. С. Пласт. массы, 1983, № 7, с. 57.
15. Королев Г. В., Берлин А. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1654.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
22.VI.1984

## KINETICS AND RHEOLOGY OF CURING OF PHENYLMETHYLSILOXANE OLIGOMERS

Kulichikhin S. G., Shuvalova G. I., Kozhina V. A.,  
Chernov Yu. P., Malkin A. Ya.

### Summary

Curing of polyphenylmethylsiloxane oligomer has been studied using the complex of rheological methods. The possibility of the solution of the reverse kinetic problem was shown and the macrokinetic equation describing the change of mechanical characteristics of the oligomer during curing was derived. The type of the macrokinetic equation was assumed to be related with appearance of structural microheterogeneity during structurization.