

УДК 541.64:532.135

С. Г. Куличихин, З. Д. Абенова, Н. И. Башта, В. А. Кожина,  
 О. П. Блинкова, Н. М. Романов, Г. С. Матвелашили,  
 А. Я. Малкин

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Проведено реокинетическое исследование процесса отверждения меламиноформальдегидных смол в расплаве и водных растворах различной концентрации. Показано, что точке гелеобразования предшествует фазовое разделение отверждаемой композиции и формирование микрогелевой структуры. Образующаяся на начальных этапах реакции структурная неоднородность оказывает решающее влияние на кинетику изменения реологических характеристик системы на всех этапах отверждения.

Отверждение реакционноспособных олигомеров имеет ряд специфических особенностей по сравнению с процессами образования линейных макромолекул [1]. Прежде всего к таким особенностям следует отнести возрастающую роль структурообразования в реакционной массе [2], поскольку химическое превращение протекает в условиях ограниченной подвижности реагирующих элементов системы, что в свою очередь отражается на кинетических закономерностях процесса [3]. Типичным представителем реакционноспособных олигомеров, образующих в процессе отверждения сетчатые материалы, являются меламиноформальдегидные смолы (МФС) [4]. Отверждение МФС может протекать как в растворе, так и в блоке при сопоставимых условиях, что делает возможным проведение сравнительных кинетических исследований этого процесса в широком диапазоне концентраций вплоть до практически чистого олигомера. В этой связи задача настоящей работы заключалась в исследовании комплекса реологических свойств МФС, отверждаемых в растворах различной концентрации, на разных стадиях процесса — от начала гелеобразования до формирования конечных свойств материала.

Образцы МФС получали при мольном соотношении меламин : формальдегид = 1 : 2 с вязкостью по ВЗ-4, равной 30–35 с. Исходные смолы содержали 68% сухого остатка. Концентрация метилольных групп в олигомере во всех экспериментах сохранялась постоянной и равной 19,8 вес.% от сухого остатка. Объектами исследования служили водные растворы МФС с концентрацией олигомера 40–68 вес.%.

Начальные стадии отверждения растворов МФС в условиях сохранения вязкотекущего состояния до точки гелеобразования исследовали на ротационном вискосизметре постоянного напряжения ВПН-92 (СКБ ИНХС АН СССР). Время достижения точки гелеобразования  $t^*$  определяли на основании следующего условия:  $\nu \rightarrow t^*$ ,  $1/\eta \rightarrow 0$ . Измерение модуля упругости  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  в процессе отверждения безводных МФС осуществляли на крутильном маятнике МК-3 при частоте  $\sim 1$  Гц. Отверждаемую композицию наносили на подложку из стеклоткани. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов подробно описана в работе [5]. Величину степени превращения рассчитывали по относительному изменению модуля упругости [6]. Оптическую плотность реакционного раствора определяли на спектрополюметре «Спекол 11» (ГДР) с термостатируемой ячейкой.

Достижение порога гелеобразования соответствует формированию в отверждаемом материале макроскопической сетчатой структуры, распределенной по всему объему образца. Этому условию отвечает момент потери реакционной системой текучести, т. е.  $\eta \rightarrow \infty$ . На рис. 1 приведены кривые нарастания вязкости, изменение оптической плотности и тангенса

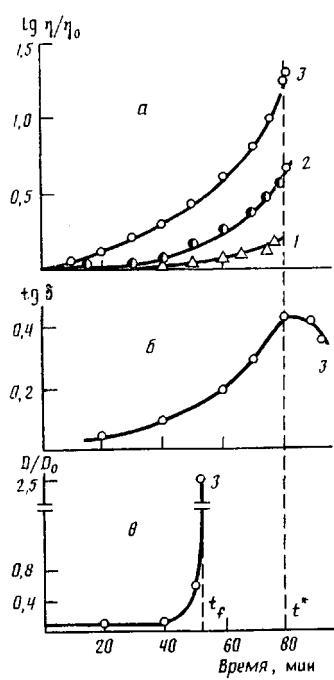


Рис. 1

Рис. 1. Изменение вязкости  $\eta$  (а),  
тг  $\delta$  (б) и оптической плотности  $D$  (в)  
в процессе отверждения МФС. Кон-  
центрации растворов 40 (1), 50 (2) и  
57% (3). 90°

Рис. 2. Температурные зависимости  
константы скорости отверждения (1),  
обратной величины времени гелеобразо-  
вания (2) и обратной величины време-  
ни достижения точки фазового рас-  
слоения (3)

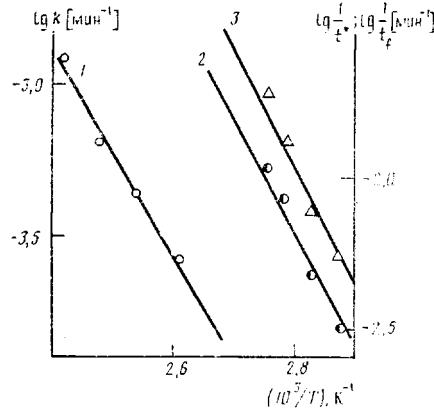


Рис. 2

угла механических потерь тг  $\delta$  в процессе отверждения МФС. Обращает на себя внимание, что время потери реакционной системой текучести (определенное экстраполяцией  $1/\eta \rightarrow 0$  при  $t=t'$ ) практически не изменяется при изменении концентрации МФС в растворе и совпадает со временем достижения максимума тг  $\delta$  при отверждении безводных МФС. Безводной МФС в данном случае считали смолу, содержащую 5–7% влаги.

На рис. 2 представлена зависимость обратного времени гелеобразования от температуры. Величины времени гелеобразования, определенные вискозиметрическим методом при отверждении в растворе и динамическим методом в случае отверждения в блоке, описываются единой экспериментальной зависимостью. Величина энергии активации, рассчитанная на основании данной зависимости, оказалась равной  $\sim 66$  кДж/моль.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при отверждении данной системы положение точки гелеобразования не зависит от концентрации олигомера в растворе. Можно предположить, что процесс отверждения протекает неравномерно и локальная концентрация функциональных групп практически не зависит от общей концентрации раствора.

Резкое повышение оптической плотности, как показывают результаты, представленные на рис. 1, наблюдается задолго до достижения точки гелеобразования. Регистрируемый скачок оптической плотности связан с расслоением реакционной системы и появлением в растворе новой фазы, состоящей из фрагментов разветвленных и спицовых молекул. Такие структурные образования получили название микрогелей [7–10]. Как было показано ранее [11], моменту достижения точки фазового расслоения отвечает появление зависимости вязкости реакционной системы от приложенного напряжения сдвига.

Необходимо подчеркнуть еще одну особенность полученных экспериментальных зависимостей  $\eta(t)$ , а именно – различные значения вязкости в момент, предшествующий срыву реакционной системы с рабочих узлов вискозиметра. Вязкость закономерно повышается с увеличением концентрации олигомера в растворе. По-видимому, это связано с тем, что до момента образования непрерывной фазы из фрагментов спицовых структур течение определяется дисперсионной средой, вязкость которой зависит от

концентрации раствора. Из этих данных следует, что использованием в качестве критерия точки гелеобразования момента достижения определенного уровня вязкости, как это часто делается в технологической практике [12], может приводить к некорректным или даже принципиально неправильным результатам. Данный вывод имеет достаточно общее значение, поскольку во многих технологических методах оценки положения точки гелеобразования («полимеризационная плитка», измерение крутящего момента и т. п.) в качестве основной переменной используется величина, пропорциональная вязкости.

Приведенные результаты показывают, что до точки гелеобразования в отверждающихся МФС в результате фазового расслоения происходит образование микрогелей — сшитых и разветвленных молекул, достигших размера коллоидных частиц. После точки фазового расслоения процесс отверждения протекает в двухфазной области. Как правило, фазовое расслоение характеризует начало интенсивного роста вязкости наполненной системы, какой становится реакционная масса за счет увеличения количества «наполнителя». Интересно отметить, что температурная зависимость точки фазового расслоения  $t_f$ , приведенная на рис. 2, имеет тот же коэффициент, что и температурная зависимость точки гелеобразования. Совпадение величин энергии активации процесса фазового расслоения и гелеобразования свидетельствует о том, что оба явления контролируются закономерностями химических реакций, приводящих к сшиванию олигомера.

На основании полученных данных точку гелеобразования можно определить как достижение момента инверсии фаз в реакционной системе — фрагменты сшитых структур из дисперсной фазы становятся дисперсионной средой, что в свою очередь вызывает изменение релаксационного состояния системы и переход из вязкотекучего в иное физическое состояние — высокоэластическое или стеклообразное. При таком рассмотрении реакционной системы как наполненной композиции точкой инверсии фаз является не что иное, как достижение максимально возможной концентрации наполнителя.

Для наполненных систем предложены различные аналитические и эмпирические уравнения, описывающие зависимость вязкости от концентрации наполнителя [13, 14]. Наиболее распространенные формулы в области достаточно высоких концентраций наполнителя, как правило, содержат сомножитель вида

$$(1 - \varphi/\varphi_{\max})^{-b}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{\max}$  — величина максимально возможной концентрации наполнителя в системе, зависящая от вида его упаковки.

Поскольку в реакционной системе наполнителем являются частицы, образующиеся в ходе реакции, полагая  $\varphi \sim t$ , можно записать

$$\eta/\eta_0 \sim (1 - t/t^*)^{-a}, \quad (2)$$

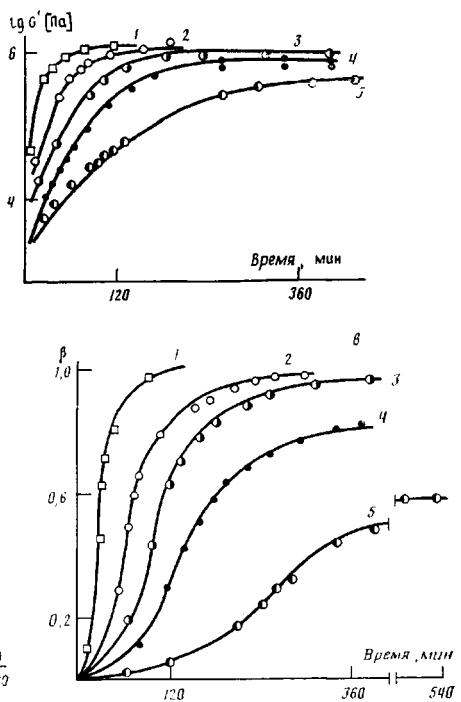
где  $t^*$  — время достижения точки гелеобразования,  $a$  — константа.

Теоретическое рассмотрение изменения реологических характеристик в ближайшей окрестности точки гелеобразования с позиции теории переколяции дает выражение, аналогичное формуле (2) [15].

Как было показано в работе [11], формула (2) достаточно универсальна и удовлетворительно описывает зависимости  $\eta(t)$  на всем протяжении процесса гелеобразования. Однако в записанном виде выражение (2) не содержит явно кинетических констант, поэтому невозможно результаты вискозиметрического исследования стадии гелеобразования использовать для изучения процесса отверждения в целом, в частности после потери реакционной системой текучести.

Изменение реологических характеристик отверждающихся МФС (модуля упругости  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$ ) при различных температурах проведения процесса приведено на рис. 3, а и б. Величина модуля упругости отверждающейся композиции экспериментально регистрируется до достижения точки гелеобразования, о положении кото-

Рис. 3. Изменение модуля упругости ( $a$ ), тангенса угла механических потерь ( $b$ ) и реологической степени превращения  $\beta$  от времени ( $c$ ) в процессе отверждения.  $T=140$  (1), 130 (2), 120 (3), 110 (4) и 100° (5)



рой в динамических механических экспериментах судили по достижению максимума  $\text{tg } \delta$ . Конечное значение модуля упругости при относительно низких температурах отверждения зависит от температуры, что свидетельствует о проявлении эффекта автоторможения при отверждении исследуемых МФС [16, 17]. Поскольку на зависимостях  $\text{tg } \delta(t)$  существует только один максимум, автоторможение, по всей вероятности, в данном случае связано с топологическими затруднениями, а не с достижением точки изотермического стеклования.

Обнаруженное фазовое разделение и формирование микрогетерогенной структуры уже на ранних этапах отверждения не могут не влиять на кинетику процесса. Химические реакции, приводящие к образованию спицовых структур, не являются реакциями изолированных макромолекул, в связи с чем не могут рассматриваться без учета структурных изменений в реакционной системе [10]. По этой причине при кинетическом описании необходимо учитывать негомогенное отверждение олигомерных композиций в результате протекающих при реакции процессов фазового разделения. В таком случае общая скорость отверждения является суммой скоростей процессов, протекающих в сосуществующих фазах [18]. Подобное рассмотрение кинетики процесса с позиции структурных особенностей показывает, что отверждение, сопровождающееся явлением расслоения фаз и возникновением микрогетерогенности, всегда протекает с автоускорением [19], причина которого заключается в изменении условий протекания реакции в выделяющейся фазе за счет повышения концентрации функциональных групп и локального нарушения изотермического характера реакции в микрогелях.

Для описания кинетики отверждения таких систем, характеризующихся проявлением автоускорения и автоторможения, предложено уравнение [19]

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

где  $\beta$  — «реологическая» степень превращения определяемая из зависимости  $G'(t)$  [6],  $k$  — константа скорости реакции, характеризующая скорость нарастания модуля при  $t=0$ ,  $C$  и  $\xi$  — безразмерные константы, количественно отражающие вклад в кинетику процесса отверждения эффектов автоускорения и автоторможения соответственно.

Интегрирование уравнения (3) при условии  $t=0$  и  $\beta=0$  дает

$$\frac{(1+C\beta)^{c(1-\xi)}(1-\xi\beta)^{\xi(1+c)}}{(1-\beta)^{\xi+c}} = \exp[(1+C)(1-\xi)(C+\xi)kt] \quad (4)$$

Анализ формулы (4) и методика обработки экспериментальных данных и расчета кинетических констант представлены в работе [19]. Как

показывают результаты, приведенные на рис. 3, в, формула (4) удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости  $\beta$  от  $t$ . Численные значения кинетических констант отваждения МФС следующие: при  $140^\circ k=13 \cdot 10^{-4}$  мин $^{-1}$ ; при  $130^\circ - 6,5 \cdot 10^{-4}$ ; при  $120^\circ - 4,4 \cdot 10^{-4}$ ; при  $110^\circ k=2,7 \cdot 10^{-4}$   $\xi=1,16$ ; при  $100^\circ k=1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\xi=1,67$ . Константа автоускорения не зависит от температуры и равна  $148 \pm 5$ . Значение энергии активации процесса отваждения составляет  $66 \pm 2$  кДж/моль.

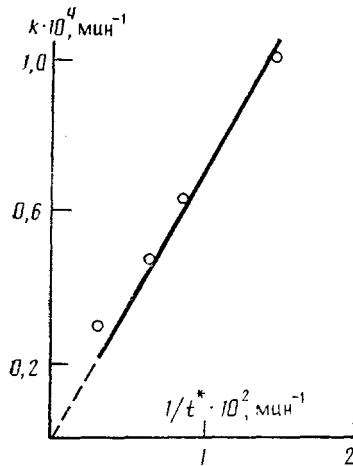


Рис. 4. Взаимосвязь  $1/t^*$  и константы скорости отваждения МФС

Таким образом, комбинация формул (2) и (4) позволяет описать весь комплекс реологических характеристик отваждения МФС. Вследствие различного физического состояния реакционных систем на стадиях гелеобразования и собственно отваждения для их исследования были использованы различные экспериментальные методы — вискозиметрия и динамическая механическая спектроскопия.

При этом возникает вопрос об общности процессов, протекающих на различных этапах отваждения, и сопоставимости результатов, получаемых с помощью этих методов.

Графики зависимостей (2) и (4) должны иметь одну общую точку, которой является точка гелеобразования. Для условия достижения порога гелеобразования формула (4) записывается следующим образом:

$$\frac{1}{t^*} = \frac{(1+C)(1-\xi)(\xi+C)}{k} t^* \quad (5)$$

$$\ln \frac{(1+C\beta^*)^{c(1-\xi)}(1-\xi\beta^*)^{\xi(1+c)}}{(1-\beta^*)^{\xi+c}},$$

где  $\beta^*>0$  — величина «реологической» степени превращения в момент достижения точки гелеобразования.

Полученное выражение указывает на существование пропорциональности между обратной величиной времени гелеобразования и константой скорости реакции. Взаимосвязь  $1/t^*$  и константы скорости реакции, определенной из реоинженерного уравнения, приведена на рис. 4. Величина коэффициента пропорциональности, определенная из данных рис. 4, совпадает со значением, рассчитанным по формуле (5). Для исследуемых образцов МФС формула (5) приобретает вид

$$\frac{1}{t^*} = 7 \cdot 10^{-3} k$$

Установленное соответствие показывает, что скорость процесса гелеобразования и интенсивность нарастания вязкости определяются кинетической константой, характеризующей изменение модуля упругости вплоть до полного завершения процесса. В принципе, константа скорости реакции может быть в явном виде введена в формулу (2) и определена на основании вискозиметрических измерений.

Таким образом, проведенные реоинженерные исследования показали, что отваждение МФС сопровождается фазовым расслоением и формиро-

ванием микрогелевой структуры, образование которой оказывает решающее влияние на кинетику изменения реологических характеристик отверждающихся композиций на всех этапах процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М., 1979. 248 с.
2. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1973. 208 с.
3. Куличихин С. Г. Отверждение реакционноспособных олигомеров: Обзорная информация. М., 1987.
4. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласти. М., 1973. 342 с.
5. 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.
6. Куличихин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Кожина В. А., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2115.
7. Bobalec E., Moore E., Levy S., Lee C. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 3. P. 625.
8. Kenyon A. S., Nielsen L. E. // J. Macromol. Chem. 1969. V. 3. № 2. P. 275.
9. Toussaint A., Cuypers P., D'Hont L. // J. Coat. Techn. 1985. V. 57. № 728. P. 71.
10. Липатова Ю. С. Современные представления о структуре и свойствах наполненных вулканизаторов: Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. Препринт А2. М., 1984.
11. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А., Абенова З. Д., Башта Н. И., Кузьмина Л. А., Блинкова О. П., Брысин Ю. П., Романов Н. М., Матвелашили Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1716.
12. Пожиток А. И., Азоров В. И., Верховский А. В., Терпугов М. А. // Сб. науч. тр. Московского лесотехнического ин-та. М., 1979. С. 29.
13. Chong J. S., Christiansen E. B., Baer A. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. № 8. P. 2007.
14. Будтоев В. И., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 117 с.
15. Adam M., Delsanti M., Durand D., Munch J. P. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. № 8. P. 1489.
16. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я. // Процессы переноса в структурирующихся жидкостях. Минск, 1985. С. 63.
17. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Кожина В. А., Голубенкова Л. И. // Механика композит. материалов. 1985. № 5. С. 878.
18. Куличихин С. Г., Шувалова Г. И., Кожина В. А., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 498.
19. Куличихин С. Г. Механика композит. материалов. 1986. № 6. С. 1087.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
20.05.88

S. G. Kulichikhin, Z. D. Abenova, N. I. Bashta, V. A. Kozhina,  
O. P. Blinkova, N. M. Romanov, G. S. Matvelashvili, A. Ya. Malkin

#### RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MELAMINOFORMALDEHYDE RESINS UNDER CURING

##### Summary

Rheokinetics of curing of melaminoformaldehyde resins in the melt and aqueous solutions of various concentration has been studied. Phase separation of the cured composition and formation of the microgel structure are shown to precede the gel formation. Structural heterogeneity formed on the initial stages of the reaction affects essentially the kinetics of the change of rheological characteristics of the system on all the stages of curing.