

УДК 541.64:532.13

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

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ОЛИГОМЕРА ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ К ГЕЛЬ-ТОЧКЕ

Исследована реокинетика отверждения водных растворов меламинформальдегидных олигомеров до гель-точки с целью установления закономерностей этого процесса исходя из скейлинговых представлений. Во всех случаях изменение вязкости от начала процесса и до гель-точки описывается степенным законом. Его показатель не зависит от температуры, но резко возрастает с увеличением концентрации олигомера в растворе.

Одной из наиболее актуальных тем, активно обсуждаемых в литературе в последнее время, является вопрос о применении так называемых скейлинговых соотношений для описания самых разнообразных явлений в физике полимеров [1]. В то же время этот подход лишь в очень ограниченной степени использован применительно к кинетическим данным, хотя уже довольно давно утверждалось, что рост вязкости (как и изменение модуля упругости) при приближении к гель-точке описывается степенным законом с универсальным показателем [2]. Между тем достоверных экспериментальных данных, которые позволили бы уверенно судить о соответствии экспериментальных и теоретических результатов, известно чрезвычайно мало. В работах [2, 3] исследовано вязкоупругое поведение систем в ближайшей окрестности точки гелеобразования. При этом была показана возможность описания изменения вязкости при желизации исходя из скейлинговых представлений.

Важным (и дискуссионным) вопросом является также выбор временного диапазона, используемого для определения показателя степени. Принцип состоит в возможно более близком приближении к гель-точке. Однако при этом резко сокращается объем экспериментальных данных. Поэтому было бы интересно, если бы степенной закон «работал» возможно в более широком диапазоне переменных.

В целом следует подчеркнуть, что в известных работах приведен чрезвычайно ограниченный объем экспериментальных результатов, позволяющих судить о применении скейлинговых соотношений для характеристики реологического поведения отверждающихся композиций.

Настоящая работа предпринята с целью получения систематических экспериментальных данных, представляющих характер изменения во времени вязкости реакционной массы, содержащей олигомер, который в определенных условиях образует высокоразветвленный продукт, теряя текучесть при достижении гель-точки t^* .

Кроме теоретического интереса исследования изменения вязкости при приближении к гель-точке имеют и прикладной аспект, поскольку данные такого рода характеризуют живучесть системы, т. е. ее способность к переработке.

Исследовали водные растворы меламинформальдегидного олигомера (МФС), полученного при мольном соотношении меламин : формальдегид = 1 : 2 и используемого в промышленности в качестве связующего при изготовлении термореактивных формовочных композиций — аминопластов. Содержание олигомера в растворе варьировали от 40 до 64 вес. %. Опыты проводили в изотермических условиях непосредственно в рабочем узле ротационного вискозиметра ВПН-02 при непрерывном деформировании с постоянным напряжением сдвига $\tau = \text{const}$ в интервале 70–90°.

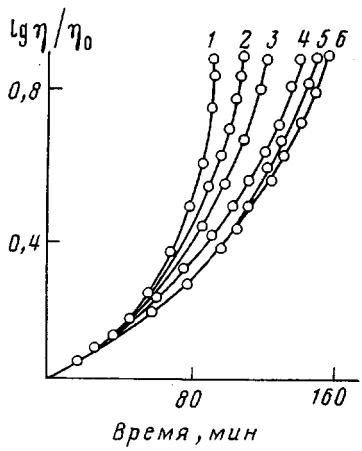


Рис. 1

Рис. 1. Изменение вязкости 57%-ного раствора МФС во времени при 80° и напряжениях сдвига $\tau=0,7$ (1); 1,5 (2); 2,5 (3); 9,9 (4); 20 (5) и 80 Па (6)

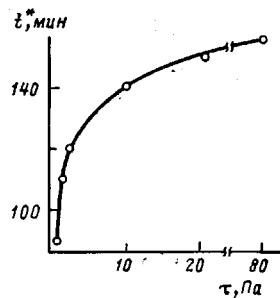


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования 57%-ного раствора МФС от приложенного напряжения при 80°

Зависимость вязкости 57%-ного раствора МФС от времени при различных напряжениях сдвига τ и одной температуре (80°) представлена на рис. 1. Как видно, приложенное напряжение оказывает существенное влияние на скорость отверждения. Это уже не первый пример того, что деформирование играет кинетическую роль. Так, например, сходная ситуация наблюдалась при определенных условиях полимеризации ϵ -капролактама [4] и полимераналогичных превращениях ПВА в ПВС [5].

В исследуемом здесь случае деформирование влияет на скорость химической реакции не во всем временном диапазоне, а лишь начиная с некоторого момента времени (40–50 мин), довольно далеко отстоящего от t^* .

Ранее было отмечено [4, 5], что кинетическая роль деформирования проявляется только тогда, когда реакционная система становится двухфазной. Можно предположить (хотя это и нуждается в прямом экспериментальном подтверждении), что в данном случае начиная с $t=40$ –50 мин образующиеся олигомерные продукты становятся нерастворимыми в реакционной среде, выделяясь во вторую фазу. Поэтому напряжение сдвига, влияя на условия фазового разделения, изменяет скорость процесса. Как видно из рис. 1, по крайней мере начиная с $\tau=0,7$ Па увеличение напряжения сдвига замедляет реакцию отверждения. Это иллюстрируется рис. 2, на котором представлена зависимость времени достижения точки гелеобразования t^* от приложенного напряжения. К сожалению, очень трудно судить о «начальной» точке $\tau \rightarrow 0$, поскольку любое вискозиметрическое измерение предполагает механическое воздействие на систему, а экстраполяция к $\tau=0$ явно ненадежна. Создать же экспериментально напряжение $<0,7$ Па пока представляется нереальным.

Дальнейшие исследования проводили при $\tau=8$ Па, что удобно с экспериментальной точки зрения; получаемые при этом значения t^* сравнительно близки к предельным, наблюдаемым при больших напряжениях, так что фактор варьирования условий деформирования оказывается исключенным.

На рис. 3 показан рост вязкости реакционной массы во времени, отнесенной во всех случаях к начальному значению η_0 при различных температурах. Этот пример приведен для 57%-ного раствора МФС в воде. Надо отметить очень интересный и довольно неожиданный факт: время гелеобразования t^* оказалось не зависящим от концентрации раствора (рис. 4), хотя оно, естественно, уменьшается с ростом температуры.

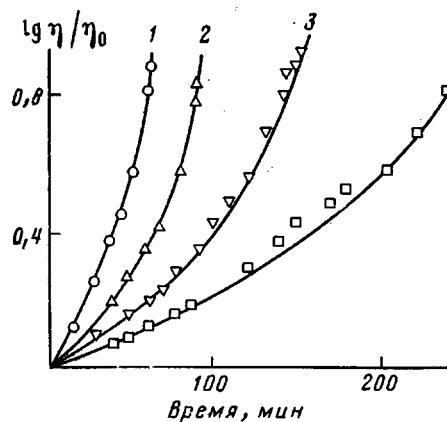


Рис. 3

Рис. 3. Изменение вязкости 57%-ного раствора МФС во времени при $\tau=8$ Па и 90 (1), 85 (2), 80 (3) и 75° (4)

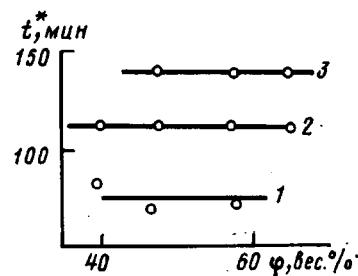


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость времени гелеобразования от концентрации МФС при $\tau=8$ Па и 90 (1), 85 (2) и 80° (3)

Выбор точки (или времени) гелеобразования имеет принципиальное значение для трактовки полученных экспериментальных данных. За время гелеобразования принимался последний фиксируемый прибором момент возрастания вязкости, после которого наблюдается ее резкое падение, связанное с потерей текучести и «срывом», т. е. прекращением однофазного деформирования. Соответственный уровень вязкости сравнительно невысок и составляет величины $\sim 0,1$ Па·с.

Здесь следует остановиться на факте существования двух характерных точек на зависимости вязкости от времени, во-первых, точке t_f , в которой на рис. 1 единая для всех напряжений сдвига кривая разделяется на пучок, т. е. скорость процесса начинает зависеть от напряжения сдвига, и, во-вторых, точке гелеобразования t^* . Выяснение физического смысла этих точек требует развития физико-химических представлений о механизме образования сетчатых структур. В принципе можно представить себе две схемы — гомогенное и гетерогенное структурирование [6]. Можно предположить, что в точке t_f образующиеся разветвленные структуры достигают размером коллоидных частиц, образующих отдельную фазу. Отсюда и влияние скорости деформирования на кинетику полимеризации, начинаяющееся с момента времени t_f . Таким образом, в рассматриваемом случае наблюдается типичное гетерогенное структурирование с образованием сплющенных частиц в виде отдельной микрофазы. Затем происходит увеличение размера этих частиц и их количества, что в итоге приводит к образованию сплошной трехмерной сетки с потерей текучести в точке t^* .

Согласно слейлинговым представлениям, временная зависимость вязкости до гель-точки выражается формулой [7]

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{t^*}{t^* - t} \right)^a, \quad (1)$$

где a — константа. Ожидается, что эта формула должна выполняться по крайней мере при $(t/t^*) \rightarrow 1$.

На рис. 5 экспериментальные данные представлены в логарифмических координатах $\lg(\eta/\eta_0) - \lg[1/(1-t/t^*)]$, что позволяет определить значение константы a . Как видно, зависимость $\eta(t)$ для исследованной системы хорошо описывается формулой (1), причем во всем временном диапазоне. Об этом свидетельствуют линейность графиков, проведенных через экспериментальные точки, и то, что построенные прямые проходят через начало координат, т. е. выполняется условие $\eta=\eta_0$ при $t=0$. Возможность описания экспериментальных данных во всем временном диапазоне с по-

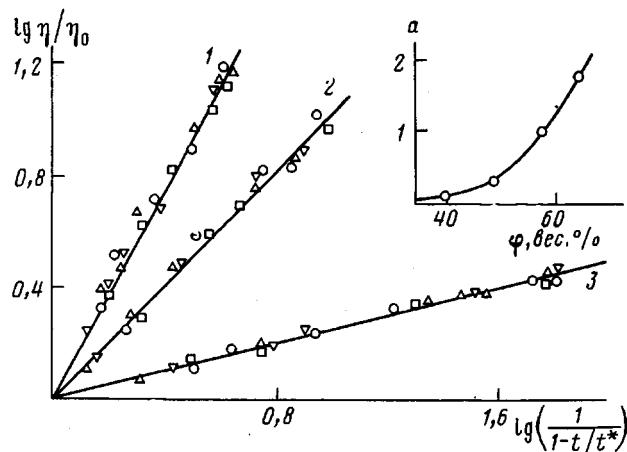


Рис. 5. Обработка экспериментальных данных в координатах формулы (1) при $t=8$ Па, $\phi=64$ (1), 57 (2) и 47 вес.% (3). Тип точек на графиках отвечает обозначениям, относящимся к разным температурам на рис. 3. В верхней части рисунка показана зависимость a от концентрации олигомера при $t=8$ Па

мощью формулы (1) с постоянным значением показателя a , по-видимому, снимает в данном случае остроту проблемы достоверного определения t^* . Кроме того следует обратить внимание на то, что значительная часть экспериментальных данных (для прямой 3) относится к области $(1-t/t^*) < 0,1$, т. е. значениям t/t^* , близким к единице.

Из рис. 5 следуют еще два важных факта: во-первых, показатель a не зависит от температуры, во-вторых, он в сильной степени зависит от концентрации ϕ . Последнее показано отдельно в правой верхней части рис. 5, где изображена зависимость $a(\phi)$. Существование этой зависимости (причем, как видно, величина a изменяется очень резко — от 0,1 до 1,75) явно свидетельствует об отсутствии универсального значения показателя a .

Судя по рис. 5, само образование сетки (достижение гель-точки при t^*) возможно, начиная с концентраций $\sim 40\%$. Вероятно, при меньших концентрациях олигомера содержание структурирующих коллоидных частиц недостаточно для образования сплошной сетки.

Из других, полученных нами экспериментальных данных, относящихся к иным системам, известно [8], что формула (1) отнюдь не обязательно выполняется во всем временном интервале отверждения, и в других случаях следует с особой осторожностью выбирать диапазон значений t/t^* , в котором применима формула (1) и определяется показатель a вблизи гель-точки.

Чтобы завершить обсуждение вопроса о кинетике отверждения МФС до гель-точки, приведем значение энергии активации, определенное по температурной зависимости $1/t^*$, оно составляет 67 кДж/моль. Очень близкое значение энергии активации (61 кДж/моль) получено авторами работы [9], в которой кинетику отверждения МФС в водных растворах изучали по изменению концентрации метилольных групп.

К сожалению, не представляется возможным связать изменение вязкости $\eta(t)$ с кинетикой химического процесса, поскольку, во-первых, отсутствуют сколько-нибудь правдоподобные соображения относительно связи вязкости с молекулярными параметрами образующихся сильно разветвленных полимеров, а, во-вторых, измеренные значения вязкости, на наш взгляд, относятся (при $t^* > t > t_f$) к гетерогенной (коллоидной) системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров/Пер. с англ. под ред. Лифшица И. М. М., 1982. 368 с.
2. Adam M., Delsanti M., Durand D., Munch J. P. // Pure Appl. Phys. 1981. V. 53. P. 1489.
3. Gauthier-Manuel B. Proceedings in Physics 5. Physics of Finely Divided Matter/Ed. by Boccardo N., Daan M. Berlin; Heidelberg; N. Y.; Tokyo, 1985. P. 140.

4. Малкин А. Я., Мержанов А. Г., Фрунзе Т. М., Дастан С. П., Куличихин С. Г., Столин А. М., Майзелия В. В., Волкова Т. В., Шлейфман Р. Б., Когельников В. А., Курашев В. В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 258. № 2. С. 402.
5. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А., Абенова З. Д. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 286. № 6. С. 408.
6. Липатов Ю. С. // Современные представления о структуре и свойствах наполненных вулканизатов: Междунар. конф. по каучуку и резине. Препринт А2. М., 1984.
7. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.
8. Куличихин С. Г., Рейтес А. С., Сурова М. С., Осипова Е. В., Малкин А. Я. // Пласт. массы. 1987. № 6. С. 36.
9. Коршак В. В., Тужилина Г. Н., Краснова И. Е., Кульчицкий В. И., Растворцева Л. И. // Пласт. массы. 1982. № 6. С. 47.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
8.02.88

A. Ya. Malkin, S. G. Kulichikhin, V. A. Kozhina, Z. D. Abenova,
N. I. Bashta, L. A. Kuz'mina, O. P. Blinkova, Yu. P. Brysin,
N. M. Romanov, G. S. Matvelashvili

CHANGE OF VISCOSITY OF OLIGOMER WHEN APPROACHING TO THE GEL POINT

Summary

Rheokinetics of curing of aqueous solutions of melamine-formaldehyde oligomers up to the gel point has been studied to determine regularities of this process basing on scaling conceptions. For all cases the change of viscosity from beginning of the process up to the gel point is described with the power law. Its exponent does not depend on temperature, but sharply increases with increase of the oligomer concentration in solution.