

УДК 541(64+127):539.199

© 1990 г. Р. М. Султанаев, М. В. Усольцев, В. И. Киселев

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ
ОТВЕРЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Сопоставлены результаты, полученные методами диэлектрической и ИК-спектроскопии при описании кинетики образования сетчатых полимеров. Кинетические параметры, полученные методом диэлектрической спектроскопии, заметно зависят от режима измерений (в том числе от частоты). Наиболее точное совпадение с данными ИК-спектроскопии наблюдается при расчете конверсии по величине диэлектрической проницаемости, экстраполированной к нулевой частоте.

При исследовании кинетики трехмерной полимеризации используются весьма широкий набор химических и физических методов [1]. Все эти методы можно разбить на две группы: во-первых, это методы, позволяющие контролировать глубину реакции отверждения по изменению концентрации реакционноспособных функциональных групп, во-вторых, методы, позволяющие оценить изменения физических параметров исследуемой системы [2–8]. Методы, относящиеся к последней группе, имеют недостаток в том, что измеряемые параметры меняются не только в связи с химическими превращениями, но и вследствие физических процессов, протекающих при полимеризации.

Широкое использование для оценки кинетики полимеризации методов релаксационной спектроскопии вызывает появление дополнительных осложнений, обусловленных зависимостью получаемых результатов от режима измерений. Причем нередко в различных работах даются прямо противоположные рекомендации по выбору оптимального режима испытаний. Так, в работах [5–7] предлагается проводить оценку степени превращения по результатам, полученным методом релаксационной спектроскопии на низких частотах. Последнее обстоятельство, по мнению авторов, связано с тем, что при измерениях на этих частотах изменения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ при протекании реакции отверждения наблюдаются до более глубоких степеней превращения [7]. В работе [4], однако, подобные измерения рекомендуется проводить на высоких ($>10^6$ Гц) частотах. В связи со сказанным возникает необходимость проверки возможности использования результатов, полученных с помощью методов релаксационной спектроскопии, для оценки кинетики трехмерной полимеризации. С этой целью в данной работе проведено исследование кинетики отверждения эпоксидных смол методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 50–2·10⁷ Гц.

Степень завершенности реакции β определялась выражением $\beta_t = (\epsilon_0 - \epsilon_t) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$, где ϵ_0 – действительная часть диэлектрической проницаемости в начальный момент времени $t=0$; ϵ_t – действительная часть диэлектрической проницаемости в момент времени t ; ϵ_∞ – то же самое при предельных степенях превращения реакции отверждения.

Исследования проводили на установке, описанной в работе [9]. Измерения выполняли через 5 мин после окончания смешения компонентов. Точность стабилизации температуры в течение всего процесса измерения составила 0,5°.

Параллельно проводили оценку кинетики отверждения методом ИК-спектроскопии с использованием спектрометра «Specord IR-75». Относительную концентрацию

эпоксидных групп определяли по интегральной интенсивности ИК-поглощения в линии 917 см^{-1} , отвечающей колебаниям в эпоксидном кольце

$$B = \int \varepsilon_v dv = \frac{\int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{vt} dv}{c_t d} = \text{const}, \quad (1)$$

где ε_v – коэффициент поглощения для данной частоты; I_0 – интенсивность падающего луча за вычетом фонового поглощения; I – интенсивность луча, прошедшего образец толщиной d ; c_t – концентрация эпоксидных групп в момент времени t .

Выделить эту линию на фоне слабой широкой полосы 930 см^{-1} валентных колебаний связи С–С возможно, если проводить эксперимент по известной однолучевой схеме, принимая за I_0 уровень поглощения растворителя – носителя, а не максимальное пропускание образца. В нашем случае за I_0 принимали поглощение образца в конечной стадии эксперимента – после термообработки по ступенчатому режиму 5 ч при 50° и 5 ч при 100° , т. е. при достижении предельной степени отверждения.

Исследовали диановую эпоксидную смолу ЭД-20 с $M=400$, эпоксидным числом 26%, плотностью $1,167 \text{ кг/м}^3$, отверждаемую алифатическим амином $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ($n=5$). Последний был получен фракционированием предварительно очищенного от сторонних примесей полистиленамина, выпускавшегося Нижнетагильским заводом химреактивов. ММ диамина и эпоксидной смолы определяли методом потенциометрического титрования концевых реакционноспособных групп [10].

Часть данных, полученных при исследовании кинетики отверждения эпоксидного полимера, представлена на рис. 1. Согласно этим результатам, в процессе отверждения на временной зависимости $\tan \delta$ для определенного диапазона частот возникают два максимума потерь, причем первый из них наблюдается только в случае измерения на низких ($<1 \text{ кГц}$) частотах.

Кроме того, следует отметить, что положение обоих максимумов в значительной степени определяется частотой, на которой проводятся измерения. Последнее обстоятельство весьма существенно, поскольку момент появления максимумов обычно связывают с гелеобразованием системы [2]. Естественно возникают вопросы: какой из максимумов отвечает началу гелеобразования, и можно ли оценить зависимость положения точки гелеобразования, определенной таким способом, от частоты. Ответ на первый вопрос в какой-то мере дан в работе [2]: поскольку первый максимум $\tan \delta$ связывают с переходом системы из вязкотекучего в высокоэластичное состояние, только его и можно связать с началом процесса образования геля в системе.

Полученные результаты позволяют сделать несколько выводов относительно методологической стороны использования результатов, полученных методом релаксационной спектроскопии. Во-первых, наличие двух максимумов на временной зависимости $\tan \delta$ вызывает необходимость в точном соотношении их с конкретными изменениями в системе при образовании сетки, поскольку только после этого можно связать появление максимума потерь при переходе из вязкотекучего в высокоэластическое состояние с началом гелеобразования. Во-вторых, существование зависимости положения второго максимума от частоты вызывает необходимость, особенно при сопоставлении результатов, полученных в различных работах и разными методами, учитывать частоту измерения. Так, значения времен начала гелеобразования сопоставимы лишь в том случае, если измерения проводили на одинаковых частотах.

Для более детального описания изменений характера молекулярных движений в процессе трехмерной полимеризации полученные результаты можно представить в виде временной зависимости величин τ_1 и τ_2 – времени релаксации для первого и второго процесса (рис. 2). Эти зависимости в координатах $\ln \tau - t$ в обоих случаях оказываются линейными. Поэтому можно записать следующее уравнение, связывающее эти величины:

$$\tau = \tau_0 e^{rt}, \quad (2)$$

где τ_0 – постоянная, определяющая время релаксации при $t=0$; r – величина, характеризующая скорость изменения τ .

Используя соотношение (2), можно предложить для оценки характерных параметров кинетики полимеризации пользоваться величиной $t_k =$

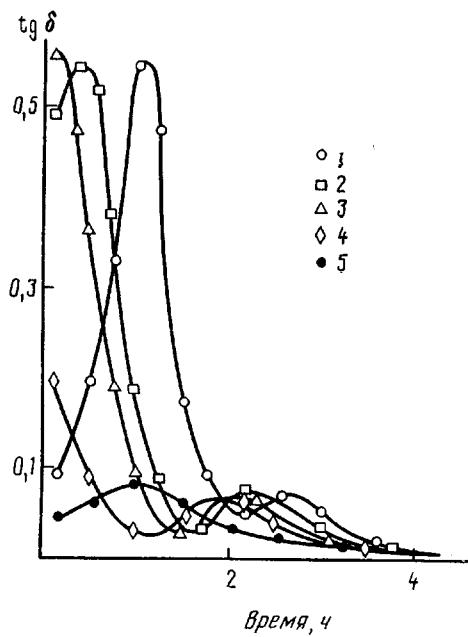


Рис. 1

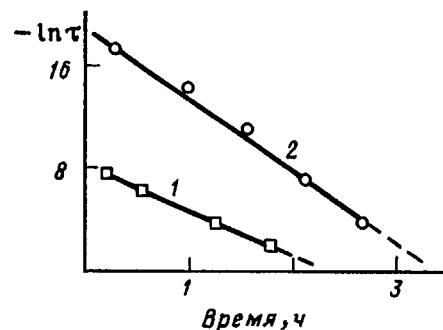


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от продолжительности отверждения для частот 50 (1) и 500 Гц (2), 1 (3) и 5 кГц (4), 1,3 МГц (5)

Рис. 2. Изменение времени релаксации в области переходов из текучего в высокоэластичное состояние (1) и из высокоэластического в стеклообразное состояние (2)

$=-\ln \tau_0/r$. Это время определяет проявление подвижности того или иного типа при частоте 1 Гц. Пример зависимости этого параметра от концентрации отвердителя для переходов обоих типов приведен ниже.

Концентрация отвердителя, вес. ч.	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20
t_{k1} , ч	—	—	3,5	2,3	1,6	1,9	2,2
t_{k2} , ч	13,7	5,7	4,7	3,4	2,4	2,5	3,1

Оба параметра t_k , как и следовало ожидать, достигают минимума при стехиометрическом соотношении компонентов.

Проведение измерений в широком диапазоне частот позволило построить ряд диаграмм Коула — Коула для разных этапов процесса полимеризации для наблюдаемых движений обоих типов (рис. 3). В начальный момент полимеризации диаграммы Коула — Коула для движения, определяющего переход системы из вязкотекущего в высокоэластическое состояние, представляют собой правильный дуговой сегмент. С течением времени резко уменьшаются размеры диаграммы, отвечающей движению этого типа с одновременной трансформацией от дугового сегмента к полуокружности (рис. 3, а). Это свидетельствует о том, что в процессе отверждения происходит сужение спектра времен релаксации, отвечающего подвижности этого типа до его исчезновения (через 0,5 ч после начала отверждения).

Диаграммы Коула — Коула для перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние во всех случаях выражаются дуговым сегментом (рис. 3, б), т. е. этот переход характеризуется широким набором времен релаксаций. По истечении 5–6 ч после начала отверждения оба перехода исчезают и появляются, причем очень медленно, третий, групповой переход, который в полном виде проявляется для систем с глубиной отверждения 60–70 %.

Результаты исследования кинетики образования сетки методами релаксационной спектроскопии используют, как говорилось выше, и для

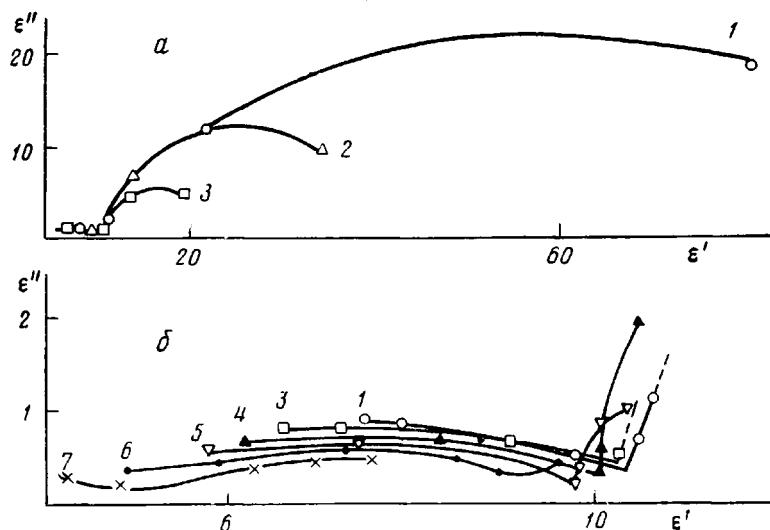


Рис. 3. Диаграммы Коула – Коула для перехода из текучего в высокоэластичное (а) и из высокоэластического в стеклообразное состояние (б). Продолжительность отверждения 5 (1), 20 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 90 (6) и 130 мин (7)

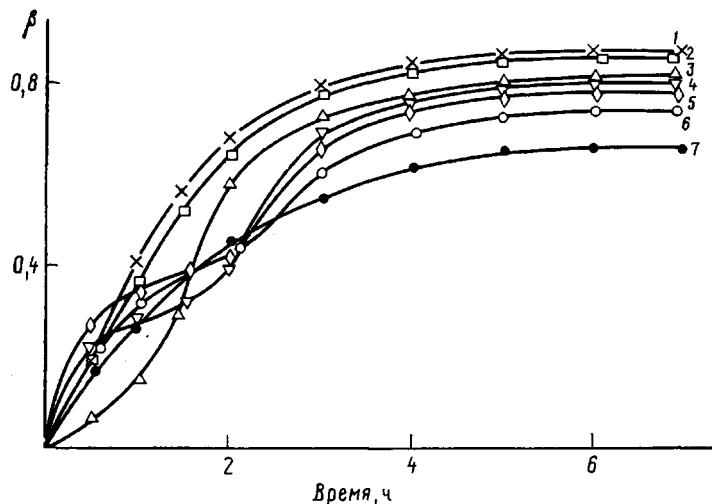


Рис. 4. Временная зависимость конверсии β , рассчитанная по изменению диэлектрической проницаемости на частотах 10,4 (1) и 0,5 МГц (2), 10 (3), 1 (4) и 0,1 кГц (5); кривая 6 отвечает экстраполяции к нулевой частоте, 7 – построена по данным ИК-спектроскопии

оценки конверсии реагентов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер временной зависимости конверсии эпоксидных групп β зависит, как и предполагалось, в значительной мере от частоты измерения (рис. 4). Кроме того, следует отметить, что эти результаты не совпадают с данными, полученными при использовании ИК-спектроскопии, в отличие от наблюдений, описанных в работе [4]. Этот результат не является неожиданным, поскольку измеряемые параметры носят релаксационный характер и, естественно, в значительной степени определяются частотой измерения.

Чтобы избежать погрешности, вносимой в определение степени превращения β частотой измерения, была проведена оценка β по величине ϵ_0 , которую определяли по диаграммам Коула – Коула экстраполяцией к нулевой частоте. Полученный результат, представленный на рис. 4, свидетельствует о том, что в этом случае на самом деле наблюдается наиболее близкое совпадение с данными по ИК-спектроскопии. Однако точность оценки величины β и при этом оставляет желать лучшего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
2. Будник Ю. М., Хозин В. Г., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е., Воскресенский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 354.
3. 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.
4. Стецовский А. П., Иващенко В. К., Галкин В. И., Тарасова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1677.
5. Horan E. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. P. 3505.
6. Kobale M., Löbl H. // Z. Electrochem. Soc. 1961. V. 65. P. 662.
7. Шевченко В. Г. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
8. Adamec V. // J. Polymer Sci. 1972. V. 10. P. 1277.
9. Киселев В. И., Султанеев Р. М. // Завод. лаб. 1983. Т. 49. № 9. С. 69.
10. Клайн Т. Аналитическая химия полимеров. М., 1963. С. 597.

Западно-Сибирский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского и проектно-конструкторского
института нефтяного машиностроения

Поступила в редакцию
10.07.89

R. M. Sultanaev, M. V. Usol'tsev, V. I. Kiselev
ON DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF CURING
BY THE DIELECTRICAL SPECTROSCOPY METHOD

Summary

The results on kinetics of network polymers formation obtained by dielectrical and IR-spectroscopy methods are compared. Kinetic parameters obtained by dielectrical spectroscopy method depend essentially on the measurements regime (including the frequency). The most accurate coincidence with the data of IR-spectroscopy is observed for the calculation of the conversion from the value of the dielectrical capacity extrapolated to the zero frequency.