

УДК 541.64:532.58

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© 1993 г. С. Г. Куличихин*, В. Б. Войт**, В. В. Глухих**

*Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

111112 Москва, Перовский пр., 35

**Уральский лесотехнический институт
620032 Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Поступила в редакцию 01.08.92 г.

Проведено исследование реокинетических закономерностей гелеобразования карбамидоформальдегидных олигомеров. Изучено влияние концентрации смолы и отвердителя, температуры, режима деформации на кинетику нарастания вязкости. Рассчитаны кинетические параметры гелеобразования.

Изменение реологических свойств в процессе отверждения реакционных олигомеров во многом определяется закономерностями структурно-физических явлений, сопровождающих собственно химическое превращение маловязкой жидкости в нетекущий материал [1, 2]. Вязкость чрезвычайно чувствительна к изменению фазового состояния полимерных систем. На практике часто реализуется ситуация, когда по изменению характера нарастания вязкости отверждающейся системы можно судить о происходящем микрофазовом разделении в определенном диапазоне температур и конверсий [1]. С этой точки зрения использование реологических методов для исследования кинетики отверждения олигомеров представляется целесообразным, поскольку позволяет получить не только кинетическую информацию, но и определенные представления о физико-химической картине процесса [3].

Цель настоящей работы – исследование реокинетических закономерностей гелеобразования карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО), отверждающихся в водных средах различной концентрации. Эксперименты проводили со смолой с общим молярным соотношением карбамид : формальдегид = 1 : 1.3, с вязкостью по ВЗ-4 35 - 40 с. Концентрация метилольных групп составляла 12.7 мас. % от сухого остатка во всех экспериментах. Концентрацию метилольных групп определяли с помощью ПМР-спектроскопии.

Концентрацию смолы изменяли в пределах 40 - 60 мас. %. В качестве отверждающего агента использовали водный раствор хлористого аммония, который добавляли в количестве от 1 до 5 мас. % по отношению к массе абсолютно сухой смолы.

Изменение вязкости растворов КФО в условиях $\tau = \text{const}$ проводили на ротационном вискозиметре постоянного напряжения ВПН-0.2 и на ро-

тационном вискозиметре "Реотест-2" в условиях $\dot{\gamma} = \text{const}$ (точку гелеобразования t^* в обоих случаях определяли из условия $1/\eta \rightarrow 0$).

Как правило, изменение вязкости в процессе гелеобразования представляют монотонно возрастающей кривой, отражающей рост ММ вплоть до образования единой пространственной структуры, охватывающей весь объем отверждающегося материала [4]. Последнему условию отвечает обращение вязкости в бесконечность, поскольку реакционная система теряет способность к течению. Однако, как показывают результаты, приведенные на рис. 1, в процессе отверждения КФО наблюдается существенно иная картина. Кривые изменения вязкости имеют вид экстремальной зависимости и характеризуются наличием максимума. Можно полагать, что максимум определяет точку высаждения отверждающегося материала, что можно рассматривать как аналог микрофазового разделения при отверждении реакционноспособных олигомеров в растворе [3]. После высаждения происходит скачкообразное

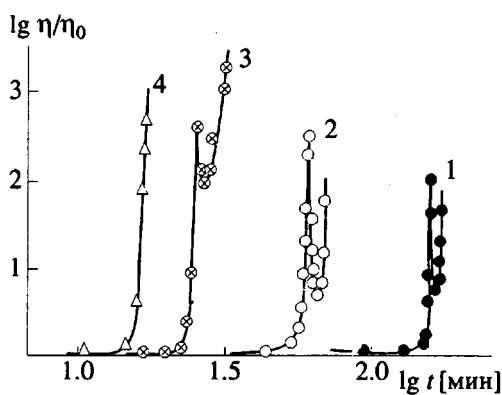


Рис. 1. Изменение вязкости в процессе отверждения КФО хлористым аммонием (1 мас. %) при температурах 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 65°C (4).

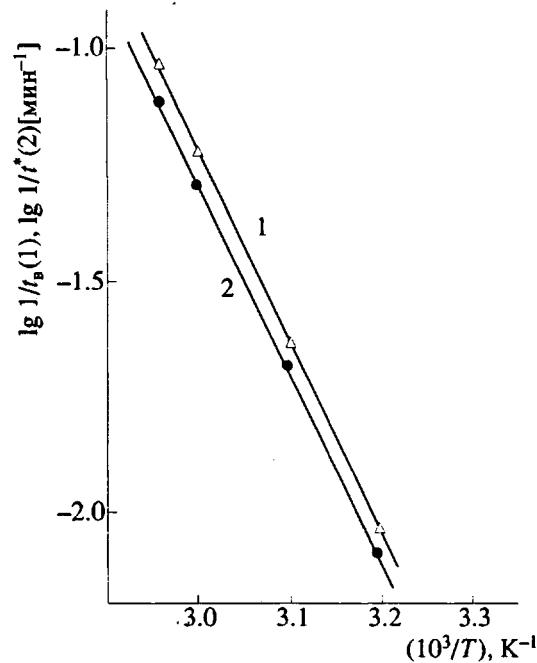


Рис. 2. Температурная зависимость времени гелеобразования (1) и точки высаждения (2) (определены вискозиметрическим методом).

уменьшение вязкости вследствие выделения из раствора микрогеля (фрагментов разветвленных и сшитых макромолекул, достигших размеров коллоидных частиц). Такое изменение вязкости характерно для фазового расслоения полимерных растворов [5]. Дальнейший рост вязкости обусловлен увеличением в двухфазной системе концентрации наполнителя, в качестве которого можно рассматривать микрогель. При достижении критической концентрации "наполнителя" частицы микрогеля образуют единую пространственную сетку и в результате перехода от микрокомпактного геля изменяется релаксационное состояние реакционной системы, что отвечает достижению гель-точки.

На вид реокинетической зависимости и положение максимума оказывает влияние целый ряд факторов, включающих как режим отверждения, так и состав реакционной системы: температуры, концентрация олигомера и отвердителя. При увеличении температуры происходит естественное ускорение процесса и кривые вязкость–время сдвигаются по оси абсцисс. При высоких температурах наблюдается вырождение максимума, что связано со значительным возрастанием скорости реакции.

Величину энергии активации процесса гелеобразования определяли по температурной зависимости времени высаждения t^* и гелеобразования (рис. 2). Как оказалось, величина энергии активации E зависит от концентрации смолы (рис. 3). Увеличение концентрации с 40 до 50 мас. % при-

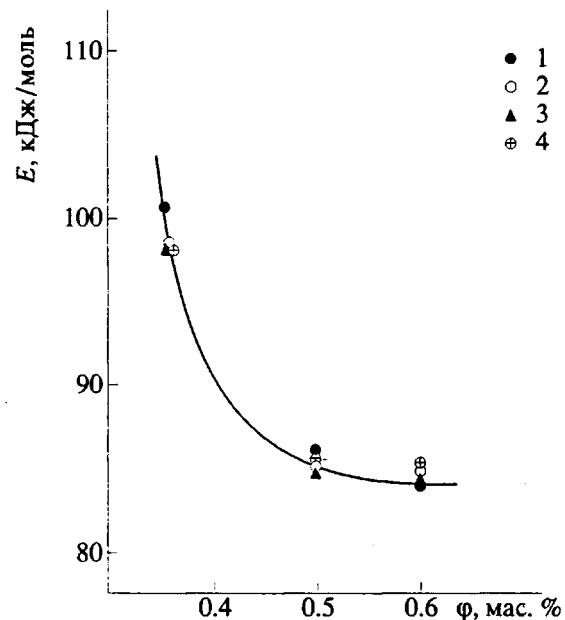


Рис. 3. Влияние концентрации КФО в растворе ф на величину энергии активации гелеобразования. Содержание NH_4Cl 1 (1); 2 (2); 3 (3); 5 мас. % (4).

водит к снижению E с 99 до 84 кДж/моль. При дальнейшем увеличении концентрации смолы величина энергии активации гелеобразования не изменяется.

В отличие от гелеобразования меламиноформальдегидных смол [6], некоторое уменьшение времени достижения гель-точки происходит при повышении концентрации олигомера (рис. 4). В то же время изменение концентрации отвер-

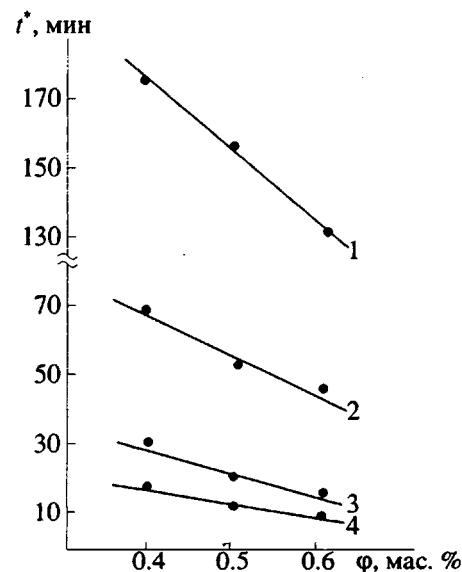


Рис. 4. Зависимость времени гелеобразования от концентрации олигомера при 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 65°C (4).

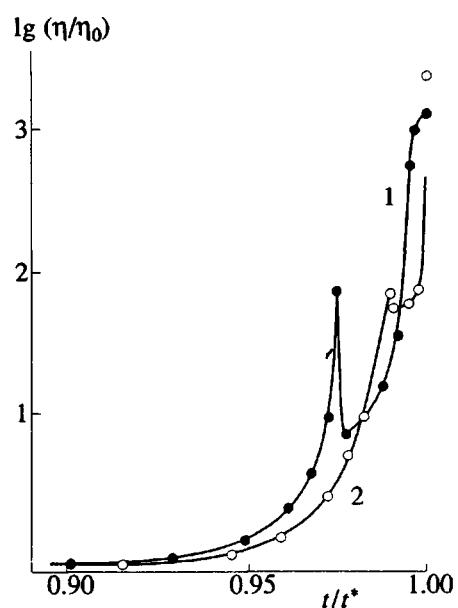


Рис. 5. Изменение вязкости в процессе отверждения смолы хлористым аммонием (5 мас. %) в режиме $\tau = 200 \text{ Па} = \text{const}$ (1), $\tau = f(t)$ (2). $T = 40^\circ\text{C}$.

ждающего агента не столь явно влияет на кинетику изменения вязкости. Например, изменение концентрации хлористого аммония от 1 до 5 мас. % по отношению к абсолютно сухой смоле приводит к увеличению времени гелеобразования со 125 до 132 мин. Вероятно, это связано с тем, что выбранный диапазон концентрации отверждающего агента отвечает условию заведомого избытка хлористого аммония с целью обеспечения максимального катализитического эффекта.

Весьма характерно, что режим деформации заметно влияет не только на положение точек, но и на весь ход кривой изменения вязкости. В качестве примера на рис. 5 приведена зависимость

изменения вязкости в условиях постоянного напряжения и постоянной скорости сдвига.

Эти результаты показывают, что наряду с обычными кинетическими факторами (температура, концентрация смолы и отверждающего агента) на кинетику нарастания вязкости влияет интенсивность механического воздействия. Так, в зависимости от выбора режима деформирования ($\tau = \text{const}$ или $\dot{\gamma} = \text{const}$) изменяется положение характерных точек t^* и t_b . По всей вероятности, это связано с различным влиянием механического поля на поведение реакционных растворов, которое включает как термодинамические, так и чисто гидродинамические аспекты.

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что гелеобразование КФО включает в себя два этапа, которые разделены характерной точкой – точкой выделения образующихся фрагментов сетчатой структуры в качестве самостоятельной фазы. В этот момент происходит скачкообразное изменение вязкости и переход ко второму этапу гетерогенного отверждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин С.Г. // Отвреждение реакционноспособных олигомеров: Обзорная информация. М.: НИИТЭХим, 1987.
2. Macosko C.W. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. N. 6. P. 239.
3. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. // Adv. Polym. Sci. 1991. N. 101. P. 217.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
5. Тагер А.А., Древаль В.Е., Хабарова К.Г. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1593.
6. Куличихин С.Г., Абенова З.Д., Башта Н.И., Кожина В.А., Блинкова О.П., Романов Н.М., Метевелишивили Г.С., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2372.

Changes in Viscosity during Curing of Carbamide Formaldehyde Oligomers

S. G. Kulichikhin*, V. B. Voit**, and V. V. Glukhikh**

*Petrov Research Institute of Plastics, Perovskii Proezd 35, Moscow, 111112 Russia

**Ural Institute of Forest Management, Sibirskii Trakt 37, Ekaterinburg, 620032 Russia

Abstract – The kinetics of changes in the rheologic properties of cured carbamide formaldehyde oligomers in the processes of gel formation is studied. The dependences of the rate of viscosity growth on the concentrations of the resin and the curing agent, temperature, and the deformation mode are measured. The kinetic parameters of the process of gel formation are calculated.