

УДК 541.64:542.954:532.5

## ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

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

\*Уральский лесотехнический институт

620032 Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

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

111112 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Исследовали влияние процесса стеклования на кинетику изменения реологических характеристик отверждающихся композиций на основе карбамидоформальдегидных олигомеров. Выше температуры стеклования реокинетика отверждения карбамидоформальдегидной смолы описывается уравнением с автоускорением. В застеклованном материале происходит существенное торможение реакции образования поперечных связей.

Кинетическая феноменология отверждения реакционноспособных олигомеров отражает закономерности как собственно химических реакций, так и фазовых явлений, сопровождающих процесс химического превращения. Влияние фазового расслоения на кинетику отверждения довольно подробно описано в литературе [1 - 6]. В то же время процесс отверждения всегда сопровождается изменением релаксационного состояния системы. Прежде всего релаксационным переходом является завершение гелеобразования, когда формирование единой сетчатой структуры определяет переход от вязкотекучего к высокоэластичному состоянию [7]. Однако в ряде случаев отвержение протекает в области стеклования реакционной системы, когда конечный продукт реакции формируется в области стеклообразного состояния материала [8, 9]. Естественно, что при этом возникает вопрос о роли релаксационных явлений в общей картине формирования полимерных сеток. В этой связи цель настоящей работы – оценка влияния стеклования на реокинетические закономерности отверждения карбамидоформальдегидной смолы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрали водную суспензию карбамидоформальдегидной смолы (КФС) с общим молярным соотношением формальдегид : карбамид-1.2 с вязкостью по ВЗ-246, равной 55 с. Концентрацию смолы варьировали от 40 до 60 мас. %. Отвержение проводили в присутствии водного раствора хлористого аммония, который добавляли из расчета 1 мас. % сухого отвердителя по отношению к массе абсолютно сухой смолы.

Начальные стадии отверждения водных суспензий КФС в условиях сохранения вязкотекучего состояния до точки гелеобразования исследовали на ротационном вискозиметре постоянного напряжения ВПН-02М. Время достижения точки гелеобразования определяли экстраполяцией зависимости обратной величины вязкости от времени на завершающих этапах гелеобразования к нулю  $1/\eta \rightarrow 0$  [10]. Изучение процесса отверждения после гель-точки проводили по изменению модуля упругости  $G'$ . Изменение  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  безводных композиций, состоящих из КФС и отвердителя, осуществляли на крутильном маятнике МК-3 при名义альной частоте ~1 Гц. Отверждающуюся смесь наносили на подложку из стеклоткани, после чего воду удаляли вакуумированием при остаточном давлении  $\sim 10^{-1}$  Па в течение 1 ч. "Безводными" считали образцы, содержащие 5 - 7% влаги. Величину степени превращения рассчитывали по относительному изменению модуля упругости [11].

Температуру стеклования определяли по температурной зависимости  $\tan \delta$ . Для полностью отверженных образцов она составила 75°C. В связи с этим процесс отверждения проводили в температурных интервалах 40 - 65 и 90 - 100°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость изменения модуля упругости при различных температурах выше температуры стеклования. Реокинетика КФС в этом температурном интервале удовлетворительно описывается кинетическим уравнением с автоускорением, что является характерной чертой реокинетики отверждения [12], в том

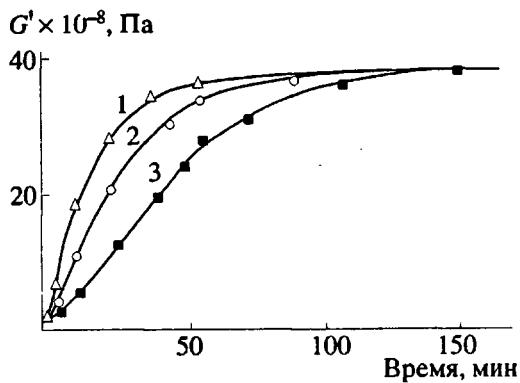


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные кривые зависимости изменения модуля упругости в процессе отверждения КФС.  $T = 100$  (1),  $95$  (2) и  $90^\circ\text{C}$  (3).

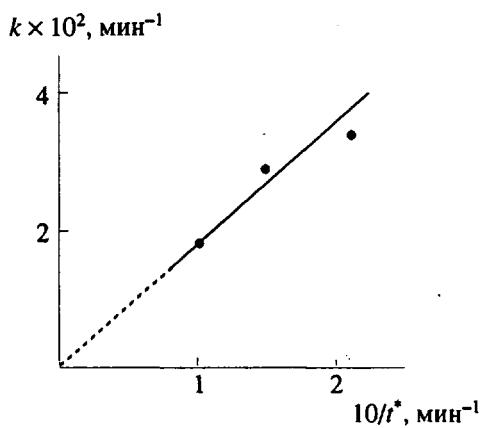


Рис. 2. Взаимосвязь  $1/t^*$  и константы скорости реакции отверждения выше температуры стеклования.

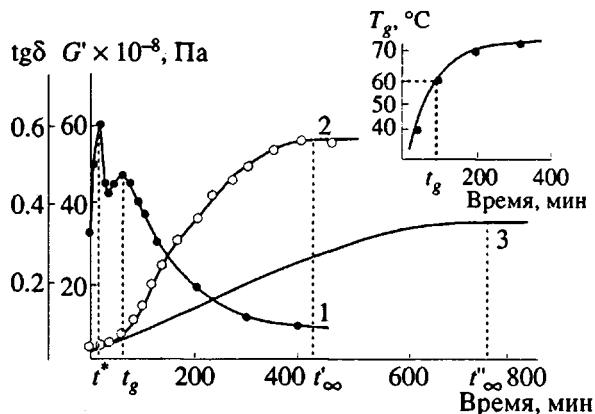


Рис. 3. Изменение тангенса угла механических потерь (1) и модуля упругости (экспериментальные (2) и расчетные (3) данные) при отверждении КФС при  $60^\circ\text{C}$ . В правом верхнем углу представлена зависимость температуры стеклования отверждающихся композиций от времени.

числе отверждения меламиноформальдегидных смол [13].

Численные значения реохимических констант отверждения КФС следующие:

$T, ^\circ\text{C}$	90	95	100
$k \times 10^2, \text{ мин}^{-1}$	1.61	2.78	3.04

Константа автоускорения не зависит от температуры и равна  $2.0 \pm 0.5$ . Значение энергии активации процесса отверждения составляет  $124 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ .

Между обратной величиной времени гелеобразования  $t^*$  и константой скорости реакции  $k$  существует взаимосвязь [13]. Для исследованных композиций при температурах выше  $T_g$  это условие выполняется (рис. 2) и его можно записать в виде

$$1.5 \times 10^{-2} k t^* = 1.$$

Из температурной зависимости константы скорости реакции отверждения экстраполяцией определяли константы скорости процесса при температурах ниже  $T_g$ . По полученным значениям рассчитали изменение модуля упругости без учета процесса стеклования. Расчетные и экспериментальные кривые изменения  $G'$  приведены на рис. 3. Как видно из представленных результатов, расхождение экспериментальной и расчетной кривых наблюдается после достижения второго максимума на кривой изменения  $\tan \delta$ . Этот момент соответствует времени, при котором выравниваются значения температуры стеклования реакционной системы и температуры процесса отверждения. Это иллюстрирует рис. 3, в правом верхнем углу которого приведена зависимость температуры стеклования отверждающихся композиций от времени. Точка пересечения зависимости  $T_g$  от времени отверждения характеризует время достижения релаксационного перехода и соответствует положению второго максимума на зависимости  $\tan \delta(t)$ .

После времени  $t_g$  повышение модуля упругости определяется не только химическим процессом сеткообразования, но и уменьшением сегментальной подвижности в реакционной системе. По этой причине с данного момента наблюдается расхождение экспериментальных и расчетных зависимостей  $G'(t)$ , поскольку расчет предполагает изменение модуля только за счет нарастания плотности поперечных связей. Поэтому экспериментальная зависимость  $G'(t)$  лежит выше (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что расчетное время  $t_\infty$  кажущегося завершения процесса, т.е. выхода зависимости модуля упругости от времени на горизонталь, много больше, чем в случае реально протекающего процесса  $t_\infty'$ . По всей вероятности, это связано с торможением реакции образования поперечных связей в отверждающемся застеклованном материале, т.е. в та-

ком случае реологический метод регистрирует завершение процесса стеклования в недоотверженном материале.

Таким образом, на основании полученных данных можно полагать, что процесс стеклования оказывает влияние на кинетику изменения реологических характеристик отверждающихся композиций, приводя к существенному замедлению процесса отверждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dusek K. // J. Polym. Sci. C. 1967. N. 16. P. 1289.
2. Bobalek E., Moove E., Levy S., Lee C. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. N. 2. P. 625.
3. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
4. Castro J.M., Macosko C.W., Perry S.J. // Polym. Commun. 1984. V. 25. N. 3. P. 82.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Кожина В.А., Абенова З.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 408.
6. Куличихин С.Г., Шамболова Г.К., Рыбина О.Е., Кожина В.А., Лазутина Т.Т., Продувалова С.С., Малкин А.Я. // Механика композит. материалов. 1990. № 3. С. 387.
7. Malkin A. Ya., Kulichikhin S.G. // Advances Polym. Sci. 1991. N. 101. P. 217.
8. Горбунова И.Ю., Куличихин С.Г., Кербер М.Л. // Тез. докл. Всесоюз. симп. по реологии. Днепропетровск, 1992. С. 92.
9. Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. N. 8. P. 2567.
10. Macosko C.W. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. N. 2. P. 239.
11. 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.
12. Куличихин С.Г. // Механика композит. материалов. 1986. N. 6. С. 1087.
13. Куличихин С.Г., Абенова З.Д., Башта Н.И., Кожина В.А., Блинкова О.П., Романов Н.М., Матвелашивили Г.С., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2372.

## Changes in Rheological Properties of Carbamide-Formaldehyde under Cured in the Glass-Transition Region

V. B. Voit\* and S. G. Kulichikhin\*\*

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

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

**Abstract** – The influence of glasstransition on the kinetics of changes in rheological characteristics of mixtures on the basis of carbamide-formaldehyde oligomers during curing has been studied. Above the glass-transition temperature, the cure rheokinetics of carbamide-formaldehyde resin is characterized by autoacceleration. In glassy material, the reaction of formation of transverse bonds is significantly retarded.