

УДК 541.64:542.954

РЕОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЦЕТОНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© 1994 г. М. Ю. Мухамеджанова, А. И. Петров, М. А. Аскаров

Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана
700128 Ташкент, ул. А. Кадирий, 76

Поступила в редакцию 25.06.93 г.

Динамическим методом исследован процесс отверждения ацетонформальдегидного олигомера при варьировании содержания катализатора, изучены реокинетические закономерности формирования сетчатой структуры. Результаты реокинетического анализа сопоставлены с изменениями физико-механических характеристик реакционной системы в процессе отверждения.

Структура и свойства сетчатых полимеров, которые образуются при отверждении реакционноспособных олигомеров, определяются топологическими особенностями образующихся сетчатых структур. Изучение макрокинетики отверждения таких систем, кроме прикладного аспекта (определение точки гелеобразования, времени "живучести" и т.д.) представляет важный научный интерес, поскольку может дать информацию о механизме и физико-химических закономерностях формирования сетчатых структур трехмерных полимеров [1, 2].

Особое место в ряду таких реакционноспособных олигомеров занимают ранее не изученные ацетонформальдегидные (АЦФ) смолы, отвержение которых может протекать без добавления второго компонента при взаимодействии гидроксильных групп в присутствии катализатора [3].

Исследование кинетических закономерностей образования трехмерных полимерных структур на основе АЦФ-олигомеров с применением динамического метода, позволяющего наблюдать процесс структурирования после потери изучаемой системой текучести, т.е. фактически изучать процесс отверждения на всем его протяжении (от начальных стадий существования низковязкого олигомера до завершения реакции и образования трехмерного полимера), весьма информативно [4].

Цель настоящей работы – исследование реокинетики отверждения олигомеров АЦФ-3 при варьировании содержания катализатора (NaOH) в системе динамическим методом и в изучении закономерностей образования сетчатых структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования в настоящей работе использовали олигомер АЦФ-3 с содержанием гидроксильных и карбонильных групп 22.95 и 20.11% соответственно со средней молеку-

лярной массой 280. Изучена реокинетика гелеобразования 80%-ного водного раствора АЦФ-3 при варьировании содержания катализатора отверждения (35%-ный водный раствор NaOH) в системе.

Динамические характеристики отверждения АЦФ-олигомера определяли на приборе "Metravib" (Франция), параллельно измеряя модуль упругости отвержающейся композиции E' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и μ – динамическую вязкость при частоте 7.8 Гц при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований в виде зависимостей модуля упругости E' , $\tan \delta$ и μ отвержающегося олигомера от времени при варьировании содержания катализатора в системе приведены на рис. 1 и 2. Из кинетических кривых видно, что можно выделить три стадии гелеобразования АЦФ-олигомеров: начальный индукционный период, когда растворы олигомера остаются вязкими ньютоновскими жидкостями с практически постоянной вязкостью, стадию интенсивного прохождения процесса гелеобразования с быстрым нарастанием всех измеряемых параметров и завершающий период достижения предельных значений E' , μ , когда образующийся гель стабилизируется. Соответственно определены временные константы, характеризующие эти стадии: t_0 – конец индукционного периода, $t_{1/2}$ – полупериод процесса гелеобразования, t_∞ – время протекания полного процесса.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, 2 и в таблице, величины t_0 , $t_{1/2}$ и t_∞ весьма наглядно передают основные закономерности гелеобразования, а именно: существование индукционного периода, автокаталитический характер нарастания вязкости μ (рис. 1, 2) и тенденцию к насыщению – достижению предельного состояния геля.

Из приведенных данных отчетливо видна роль катализатора в кинетике гелеобразования АЦФ-олигомера. Так, увеличение содержания катализатора в системе существенно снижает величину параметров t_0 , $t_{1/2}$ и t_∞ . Как видно, повышение содержания NaOH в отверждающейся системе приводит к закономерному ускорению реакции отверждения и более быстрому достижению точки гелеобразования. При изучении структурирования такого материала приходится искать искусственные корреляции между характером изменения динамических свойств смолы и моментом достижения гель-точки. В этом отношении интересна оценка положения гель-точки по изменению $\text{tg}\delta$ (рис. 3). В течение индукционного периода при $t < t_0$ $\text{tg}\delta$ не изменяется, затем происходит рост линейных и разветвленных макромолекул, но пока еще отсутствует единая сетка, охватывающая весь объем материала. На стадии интенсивного гелеобразования при $t_0 < t < t_{1/2}$ идет активное протекание процесса структурирования с образованием физической сетки геля, что сопровождается резким падением $\text{tg}\delta$ и интенсивным ростом модуля E' (рис. 1). Гелеобразование завершается при t_∞ стабилизацией структуры геля, т.е. формированием неизменной в дальнейшем структуры материала при постоянном $\text{tg}\delta$. Как видно из рис. 3, увеличение содержания катализатора отверждения в системе АЦФ-олигомера смещает положение точки гелеобразования в область меньших времен.

Результаты измерений показывают, что изменение модуля упругости носит асимптотический характер, т.е. при $t \rightarrow \infty$ модуль упругости $E' < E'_\infty$.

Полученные реокинетические данные по зависимости E' от времени позволяют проводить кинетическую обработку данных [5]. За степень превращения β можно принять величину

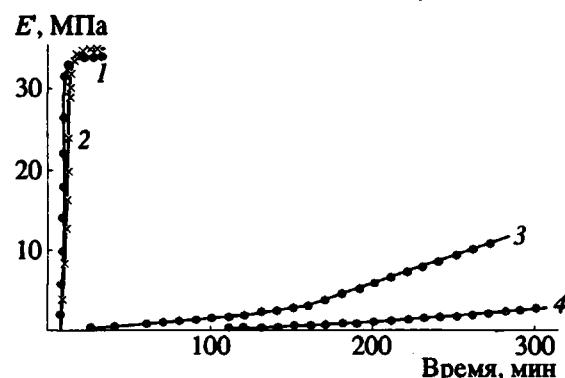
$$\beta = \frac{E' - E'_0}{E'_\infty - E'_0}, \text{ где } E'_\infty, E'_0 \text{ и } E' - \text{ соответственно конечное, начальное и текущее значения динамического модуля упругости отверждающегося олигомера при фиксированной частоте 7.8 Гц. Если принять, что } E'_0 \ll E'_\infty, \text{ то } \beta = E'/E'_\infty. \text{ Введение такого параметра, как } \beta, \text{ позволяет сопоставить ре-}$$


Рис. 1. Изменение модуля упругости E' в процессе отверждения АЦФ-олигомера при содержании катализатора 15 (1); 10 (2); 7.5 (3) и 4.5% (4).

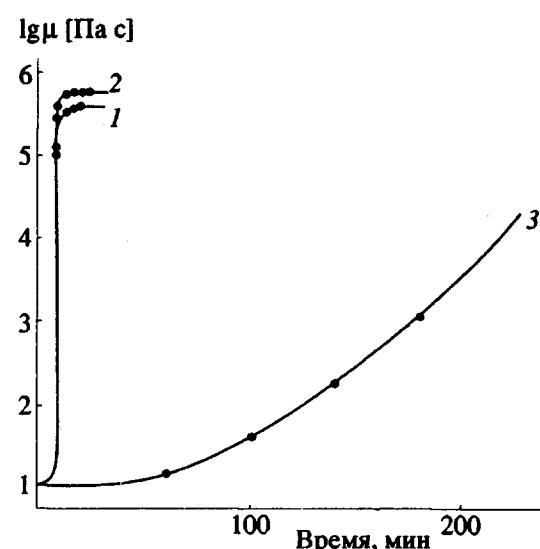


Рис. 2. Временная зависимость динамической вязкости при отверждении АЦФ-смолы при содержании катализатора 15 (1); 10 (2) и 7.5% (3).

зультаты исследований кинетики отверждения АЦФ-олигомеров при варьировании содержания катализатора в системе. Интересным является подбор достаточно простого выражения, допускающего анализ и описание экспериментальных

Характерные временные и кинетические константы отверждения олигомера АЦФ-3, определенные динамическим методом по реологическим характеристикам

Количество катализатора в системе, % (35%-ный водный раствор NaOH)	t_0 , мин	$t_{1/2}$, мин	t_∞ , мин	$k \times 10^4$, мин	C
15	7	11.5	18	6.50	1212
10	8	14.5	30	6.38	1097
7.5	24	Процесс отверждения не завершен		1.35	111
5.0	100	Процесс отверждения не завершен		0.35	317

Примечание. k – константа скорости реакции, C – константа, отражающая эффект автокатализа.

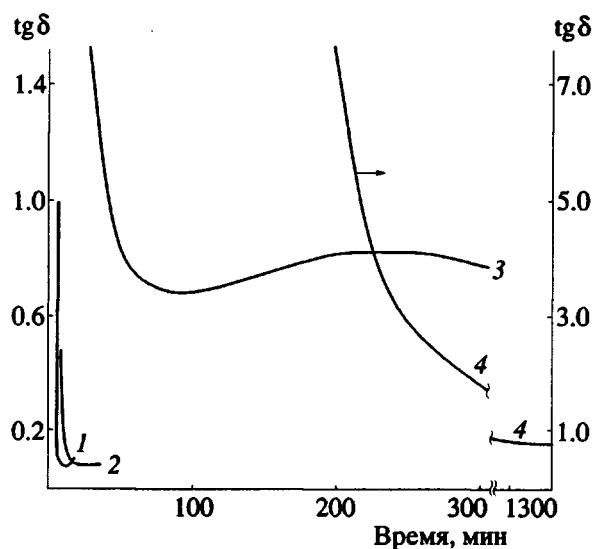


Рис. 3. Изменение тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ в процессе отверждения АЦФ-олигомера при содержании катализатора 15 (1); 10 (2); 7.5 (3) и 5% (4).

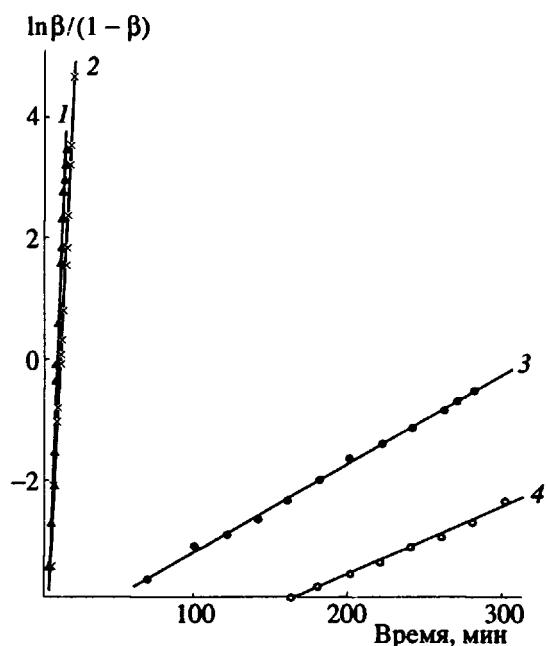


Рис. 4. Зависимость $\ln \frac{\beta}{1 - \beta}$ от времени протекания процесса отверждения АЦФ-олигомера при содержании катализатора 15 (1); 10 (2); 7.5 (3) и 5% (4).

данных зависимости $\beta - t$. Рассматриваемый процесс отверждения протекает при взаимодействии гидроксильных групп друг с другом.

Была предпринята попытка описания макро-кинетики процесса отверждения АЦФ-олигоме-

ров простым кинетическим уравнением n -го порядка с одной кинетической константой. Однако при такой обработке результатов эксперимента не удалось получить однозначного решения, экспериментальные данные не описывались зависимостями, которые следуют из этого уравнения.

Исходя из возможности автоускорения при реакции отверждения АЦФ-олигомеров, как это было показано в работах [6, 7] для других отверждающихся систем, можно предположить, что кинетика структурирования описывается уравнением автокатализитического типа

$$\beta = k(1 - \beta)(1 + C\beta). \quad (1)$$

Согласно работе [7], это уравнение можно записать (после интегрирования) при достаточно большой константе автокатализа ($C\beta \gg 1$) следующим образом:

$$\ln C + \ln \frac{\beta}{1 - \beta} = (1 + C)kt. \quad (2)$$

Представляя экспериментальные данные в координатах $\ln \frac{\beta}{1 - \beta} - t$, можно определить значение констант k и C при различных концентрациях отвердителя. Как видно из рис. 4, на зависимости $\ln \frac{\beta}{1 - \beta} - t$ при достаточно высокой степени гелобразования наблюдается явно выраженный линейный участок. Спрямление зависимости $\beta(t)$ в указанных координатах при степенях превращения соответствующих условию $C\beta \gg 1$, свидетельствует о соответствии кинетического уравнения (2) процессу отверждения АЦФ-олигомера. Наблюдающиеся отклонения от линейности при начальных временах t , по всей видимости, обусловлены тем, что при малых t не выполняется неравенство $C\beta \gg 1$, которое необходимо для спрямления экспериментальных данных в координатах уравнения (2). Пересечение прямой на рис. 4 с осью ординат при экстраполяции этой зависимости к $t = 0$ дает значение $\ln C$, по наклону линейного участка можно определить произведение $(1 + C)k$. Численные значения констант k и C , оцененные согласно указанной схеме для различного содержания катализатора в отверждающейся системе, также приведены в таблице.

Значения константы автокатализа достаточно велики, что свидетельствует о справедливости допущения, принятого для формулы (2). При увеличении содержания NaOH в реакционной системе константа скорости реакции k соответственно возрастает. Было проведено сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей $\beta - t$ для подтверждения справедливости выбранной реокинетической схемы и рассчитанных значений констант. Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей степеней превращения от времени при различных содержаниях катализатора в системе.

Следовательно, можно полагать, что кинетика отверждения АЦФ-олигомеров в присутствии NaOH может быть удовлетворительно описана уравнением (2).

Таким образом, использование динамического метода позволяет провести наблюдение за процессом структурирования реакционноспособного олигомера на всем его протяжении – от состояния маловязкой жидкости до завершения реакции после потери изучаемой системой текучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
2. Астахов П.А., Куличихин С.Г., Голубенкова Л.И., Кожина В.А., Чубисова Е.И., Чернов Ю.П., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2149.
3. Бородкина Н.И. Дис. ... канд. техн. наук. Иваново: Ивановский химико-технологический ин-т, 1968.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. С. 95.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Батизат В.П., Чернов Ю.П., Климова И.В., Москалева Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2149.
6. Kamal M.R. // Polym. Eng. Sci. 1974. V. 14. № 13. P. 231.
7. Куличихин С.Г., Шувалова Г.И., Кожина В.А., Чернов Ю.П., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 498.

Curing Rheokinetics of Acetone-Formaldehyde Oligomers

M. Yu. Mukhamedzhanova, A. I. Petrov, and M. A. Askarov

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan, ul. Kadirii 7b,
Tashkent, 700128 Uzbekistan*

Abstract – Curing of acetone-formaldehyde oligomer was investigated as a function of catalyst content using the dynamic method. Rheokinetic characteristics of the formation of network structure were studied. The data of rheokinetic analysis were correlated with variations in physicochemical characteristics of the system during curing.