

SUMMARY. The way of reception of composites with metal particles on the basis acrylic monomers is investigated. The process includes reduction of organic salts of silver (silver acetate or silver methacrylate) with subsequent polymerization of monomers; the reducer — aliphatic tertiary amine (triethylamine or N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylate). The dispersion of metallic particles of silver at the organic phase of the reaction reducing is received. The precipitate of silver microwires and organic ionic liquid are received of the filtration. The polymerization of monomers with filler and no-filler are realized by ultraviolet irradiation. The reactions of reduction and polymerization are investigated of the method infrared spectroscopy. By the method of thermogravimetric of analysis, differential scanning calorimetric, X-ray powder diffraction the structure and properties receiving polymers are investigated; by the method scanning electronic microscopy appreciates the forms and sizes of particles of silver at the composite.

1. *Chang L.T., Yen C.C.* // *J. Appl. Sci.* -1995. -**55**. -P. 371.
2. *Shik A.* // *Phys. Status. Solid. B.* -2005. -**242**, № 6. -P. 1183—1186.
3. *Shiraishi Y., Toshima N.* // *Colloid Surf. A.* -2000. -**169**. -P. 59.

4. *Pat. 6923990 USA.* -Publ. 02.08.2005.
5. *Kim Jin-Woong, Lee Jung-Eun, Kim Su-Jin et al.* // *Polymer.* -2001. -**45**, № 14. -P. 4741—4747.
6. *Пат. 2233652, Россия, МПК7А61К9/06.* -Опубл. 10.08.2004.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. -М.: Химия, 2000.
8. *Potogailo A.D.* // *Plat. Met. Rev.* -1994. -**38**. -P. 60—65.
9. *Huang C.J., Yen C.C., Chang T.C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -1991. -**42**. -P. 2237—2240.
10. *Gotoh Y., Igarashi R., Ohkoshi Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* -2000. -**10**. -P. 2548—2552.
11. *Zhongping Zhang, Lide Zhang, Shixing Wang et al.* // *Polymer.* -2001. -**42**. -P. 8315—8318.
12. *Zhu Y.J., Qian Y.T., Zang M.W.* // *Nanostruct. Mater.* -1998. -**10**. -P. 673.
13. *Pat. 4832994 USA.* -Publ. 23.05.1989.
14. *Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского.* Сб. 4 -М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
15. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. -М.: Химия, 1975.
16. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 11.07.2008

УДК 541.64:532.135:547.458.82

Л.Н. Яценко, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, Т.Т. Тодосийчук

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИУРЕТАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

Исследованы реологические характеристики эпоксиуретанового олигомера (ЭУО) и его трансформация до гель-точки при отверждении диэтилентриамином (ДЭТА). Показано, что суммарный процесс изменения вязкости системы ЭУО—ДЭТА при формировании полимерной матрицы может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением со своим набором кинетических параметров η_0 и k . Сопоставление температурной зависимости таких реокинетических констант, как начальная вязкость η_0 , время гелеобразования t^* и константы скорости реакции k показало, что они хорошо описываются уравнением Аррениуса. При этом энергии активации вязкого течения, процессов гелеобразования и отверждения эпоксиуретанового олигомера сопоставимы и составляют величину 50 ± 1 кДж/моль.

Рассматривая существующие в литературе представления о характере зависимости вязкости от времени $\eta(t)$ и связанном с ним механизме гелеобразования в отверждаемых системах, необходимо отметить сложность этих зависимостей. Изменение вязкости в процессе структурирования реак-

ционноспособных олигомеров часто рассматривают [1] как следствие гомогенного увеличения молекулярной массы цепей и образования разветвлений, приводящих в конце концов к одномоментному формированию сплошной трехмерной сетки. В этом случае вязкость системы в процессе ре-

© Л.Н. Яценко, В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, Т.Т. Тодосийчук, 2009

акции отверждения должна монотонно возрастать вплоть до геле-точки. Однако для ряда систем, например, для эпоксидиановых и кремний-органических олигомеров [2, 3] изменение вязкости на стадии гелеобразования отражает сложный механизм этого процесса, включающего переход от гомо- к гетерофазному механизму отверждения. Важность таких исследований определяется тем, что на стадии отверждения до достижения гелеобразного состояния в системе происходят структурные изменения, которые, в итоге, и определяют многие важные свойства [4].

В этом плане значительный интерес представляют эпоксиуретановые олигомеры (ЭУО), которые, обладая многими ценными свойствами, характеризуются высокой адгезией к различным поверхностям, включая инертные, и являются основой многих клеевых композиций. В ряде работ [5—8] представлены результаты исследований эпоксиуретановых композиций, рассматривается влияние различных факторов как на процесс их формирования, так и на эксплуатационные характеристики уже сформированных адгезивов. В то же время такая важная характеристика этих композиций, как изменение механических (реологических) свойств в процессе отверждения (то есть во времени) не рассматривалась.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости вязкости от времени и степени превращения при отверждении ЭУО.

Объектами исследования служили ЭУО, полученные двухстадийным способом через стадию синтеза форполимера на основе 2,4-2,6-толуиленидицианата (2,4-2,6-ТДИ) и полиокситетраметилэгликоля (ПФ-1000) с последующим взаимодействием его с эпоксидными смолами — ЭД-20 и ДЭГ-1. В качестве отвердителя использовали диэтилен-триамин (ДЭТА).

Степень конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения определяли с помощью метода ИК-спектроскопии [9]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 со скоростью 64 см/мин, щелевая программа 4, диапазон частот 800—4000 см⁻¹. О глубине превращения судили по изменению интенсивности полосы 914 см⁻¹ (валентные колебания эпоксидной группы), отнесенной к внутреннему стандарту (полоса ν (C=C) 1608 см⁻¹ бензольного ядра).

Реокинетические характеристики измеряли в режимах стационарного течения при постоянном напряжении сдвига τ на вискозиметре постоянных

напряжений ВПН-2 [3]. Отверждение при реокинетическом исследовании проводили до геле-точки (t^*) (ГТ). Время t^* , за которое вязкость отверждаемой системы достигает значения 10⁵ Па·с, принимается нами за геле-точку. Необходимо отметить, что для измерения зависимости вязкости от времени $\eta(t)$ при отверждении олигомеров или синтезе полимеров до настоящего времени использовали в основном реометры, работающие в режиме постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$ [1, 2, 10, 11] и в малом количестве реокинетических исследований (при радикальной полимеризации) функции $\eta(t)$ получали в режиме $\tau = \text{const}$ [3]. Используемые в первом случае высокие (> 10 с⁻¹) скорости сдвига не позволяют экспериментально достичь ГТ. Так, при определенных степенях превращения (задолго до гелеобразного состояния) в отверждаемой (или полимеризующейся) системе вследствие структурных изменений, наряду с необратимыми, возникают обратимые (высокоэластические) деформации, которые являются причиной появления нормальных напряжений. Под действием этих напряжений, которые при высоких $\dot{\gamma}$ достигают больших величин, полимеризующаяся (отверждаемая) система “выходит” из зазора рабочего узла вискозиметра, условия деформирования становятся неопределенными и ГТ не может быть надежно определена. Кроме того, при высоких скоростях сдвига при достижении системой высоких значений вязкости (> 1000 Па·с) трудно удержать систему в изотермическом состоянии. Поэтому при таких исследованиях более надежным представляется использование вискозиметров, работающих в режиме $\tau = \text{const}$. В этом случае в процессе синтеза (или отверждения) происходит катастрофическое снижение скорости сдвига (от 1000 до 0.001 с⁻¹), нормальные напряжения удерживаются на очень низком уровне и условия деформирования остаются неизменными от начала и до конца процесса гелеобразования.

Рассмотрим экспериментальные результаты. На рис. 1 представлена зависимость вязкости от времени отверждения эпоксиуретанового олигомера при различных напряжениях сдвига. Кривая 1 получена для двух образцов ЭУО и представленные данные свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов. Анализ рис. 1 показывает, что вязкость ЭУО не зависит от напряжения сдвига, то есть данный олигомер является ньютоновской жидкостью. Такая ситуация сохраняется и на начальных стадиях реакции от-

верждения ЭУО (в течение ~70 мин) и только при $t > 70$ мин напряжение сдвига оказывает влияние на процесс отверждения. Из рис. 1, б видно, что зависимость t^* от τ неоднозначна и характеризуется минимумом при напряжении сдвига 257 Па. По-видимому, такое поведение связано с тем, что при низких напряжениях сдвига имеет место ориентация микрогелевых частиц в среде олигомера. Это приводит к возрастанию взаимодействия между частицами, увеличению вязкости системы и к более быстрому образованию макрогеля. При более высоких напряжениях происходит разрушение связей между микрогелевыми частицами, снижается вязкость системы и образование пространственно сшитой структуры, которая пронизывает весь объем образца, сдвигается в сторону больших времен.

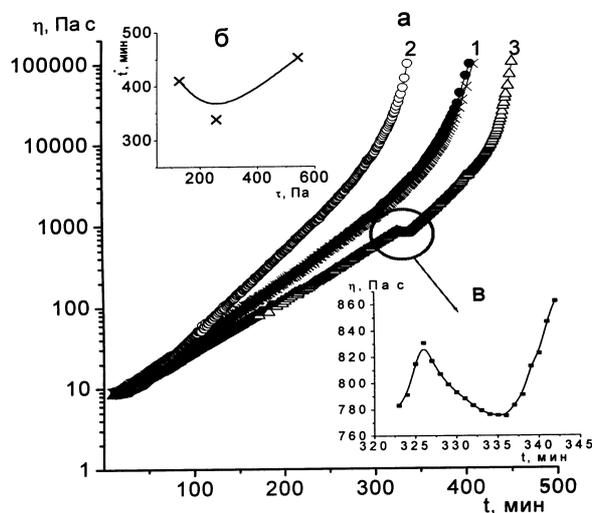


Рис. 1. а — Зависимость вязкости системы ЭУО—ДЭТА от времени отверждения при 25 °С и различных напряжениях сдвига: 1 — 130; 2 — 260; 3 — 540 Па; б — зависимость времени гелеобразования t^* от τ ; в — увеличенный фрагмент кривой зависимости вязкости системы ЭУО—ДЭТА от времени отверждения.

Известно [12], что характер изменения вязкости в процессе отверждения олигомеров, и в частности эпоксидных смол, зависит от химической природы, структуры соединений, участвующих в реакции, и условий проведения процесса. В большинстве случаев для таких систем изменение вязкости в процессе отверждения носит сложный характер и его не удастся описать простой функциональной зависимостью во временном интервале до гель-точки. В то же время, как это хорошо вид-

но из рис. 1, на зависимости процесса отверждения ЭУО $\lg \eta(t)$ можно выделить три участка, где вязкость реакционной системы изменяется по сравнительно простому закону:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt), \quad (1)$$

где η_0 — значение вязкости в начальный момент времени; k — реокинетическая константа.

Следовательно, суммарный процесс изменения вязкости системы ЭУО—ДЭТА при формировании полимерной матрицы может рассматриваться как состоящий из нескольких последовательных стадий, каждая из которых описывается кинетическим уравнением (1) со своим набором кинетических параметров η_0 и k . Подобный результат был получен ранее для системы ЭД-20—*m*-фенилендиамин в работе [11]. Отличие нашей системы от исследованной в работе [11] состоит в том, что введение в эпоксидный олигомер уретановых фрагментов приводит к значительному расширению линейного участка зависимости $\lg \eta$ от времени (более 300 мин) на первом участке.

Описанный характер изменения вязкости отверждаемой системы является следствием того, что процесс формирования пространственно сшитого эпоксиуретанового полимера является, по всей видимости, многоступенчатым. Принято считать [2, 4], что на первом участке преобладают процессы линейного связывания, второй участок отвечает области образования микрогелевых частиц, а третий — образованию трехмерной структуры, пронизывающей весь объем материала. В соответствии с таким механизмом гелеобразования должна иметь место определенная корреляция между характером изменения вязкости и степенью конверсии эпоксидных групп в системе во время ее отверждения. Экспериментально это показано на рис. 2, где в логарифмических координатах представлены зависимости вязкости от времени (рис. 2, а) и степени превращения (рис. 2, б) при различных температурах. Видно, что зависимость η от β представляется кривой с тремя четко выраженными линейными участками. Это указывает на существование трех областей с различным механизмом превращения, каждая из которых описывается степенным уравнением вида

$$\eta = K\beta^n \quad (2)$$

с различными значениями β , определяющими влияние степени конверсии эпоксидных групп на реологические свойства системы. Для исследованной

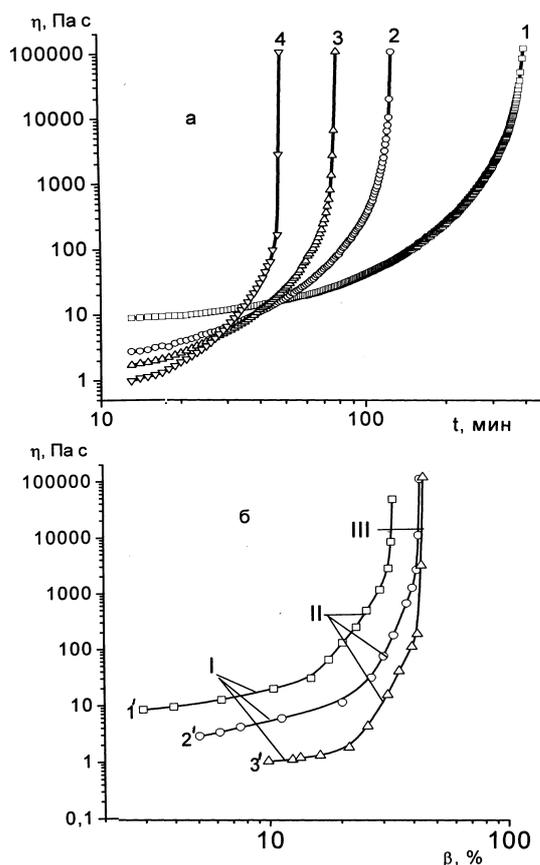


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения ЭУО—ДЭТА (а) и зависимость вязкости ЭУО—ДЭТА от конверсии эпоксидных групп (б) при $\tau = \text{const}$ и различных температурах: 1 — 25; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60 °С (а); 1' — 25; 2' — 40; 3' — 60 °С (б).

системы первая стадия превращения при 25 °С ограничена значением $\beta = 0.15$, при 40 и 60 °С — значением $\beta = 0.20$. Эта стадия характеризуется слабо выраженной зависимостью $\lg \eta$ от $\lg \beta$. Для этой области показатель степени n в уравнении (2) меньше единицы (~ 0.5) и имеет тенденцию к уменьшению при увеличении температуры, что может быть связано с незначительным увеличением на этой стадии превращения числа разветвлений по сравнению с неотвержденным ЭУО. На второй стадии превращения, имеющей место в диапазоне изменений $\beta_{25} = (0.15 - 0.31)$ и $\beta_{40,60} = (0.2 - 0.4)$, наклон зависимости $\lg \eta$ ($\lg \beta$) изменяется от 4.7 при 25 °С до 6.9 при 60 °С. То есть при таких значениях конверсии эпоксидных групп вязкость системы при увеличении β изменяется более сильно, как результат увеличения числа разветвлений и одновременного формирования в локальных обла-

стях системы отвержденных микрогелевых частиц, концентрация которых постепенно нарастает. И, наконец, третий участок обсуждаемой зависимости, где $n \gg 1$ (~ 30), характеризуется резким увеличением вязкости (более чем на порядок) при незначительном увеличении степени превращения, что можно объяснить достижением в отверждаемой системе критического числа разветвлений (по статистической теории гелеобразования Флори) и критической концентрации микрогелевых частиц, приводящих к практически мгновенному формированию объемной химической структурной сетки (макрогеля) и к потере системой текучести. Обращает на себя внимание, что гелеобразное состояние в эпоксиуретановом полимере при температуре 25 °С достигается при более низком значении конверсии эпоксидных групп ($\beta^* = 0.33$), чем при 40 и 60 °С (0.42 и 0.44 соответственно). Это может быть связано как с меньшей скоростью диффузионных процессов (большой коэффициент диффузии) при более низкой температуре, так и с приближением системы в этом случае к температуре стеклования.

Для формирования представлений о структурных превращениях в ходе реакции важно оценить энергию активации процесса гелеобразования отверждаемых систем. Сопоставим температурные зависимости таких реокинетических констант, как начальная вязкость η_0 (вязкость исходного ЭУО), время гелеобразования t^* и константа скорости реакции k , представленные на рис. 3. Эффективные константы скорости превращения эпоксидных групп рассчитаны по уравнению первого порядка

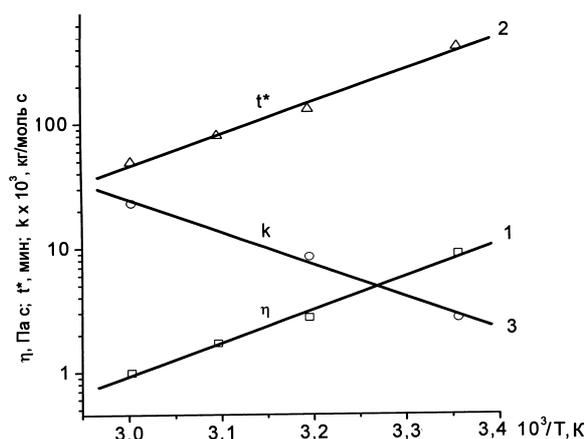


Рис. 3. Зависимость вязкости, времени гелеобразования и константы скорости реакции от температуры для системы ЭУО—ДЭТА. $E_\eta = E_{t^*} = -E_k = 50$ кДж/моль.

[13] и по величине тангенса угла наклона прямых, построенных для участка кинетических кривых до 25 % превращения. Из рисунка видно, что температурные зависимости указанных кинетических констант хорошо описываются уравнением Аррениуса. Исходя из этого, были определены энергии активации вязкого течения E_η и процесса отверждения эпоксиуретанового олигомера. Оказалось, что $E_\eta = E_{t^*} = -E_k = 50 \pm 1$ кДж/моль.

При отверждении ЭУО энергия активации его течения, коррелирующая со структурным состоянием системы, уменьшается со временем и, в итоге, становится отрицательной, то есть имеет место инверсия температурной зависимости вязкости (см. рис. 2, а). В то же время известно [4], что для процесса отверждения характерно возрастание энергии активации вязкого течения при увеличении степени превращения. Такая зависимость наблюдается и для процесса отверждения ЭУО (рис. 4). По мере отверждения системы энергия ак-

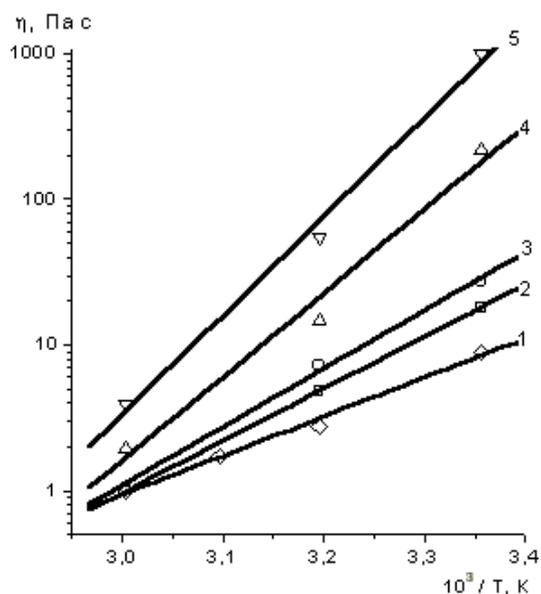


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости ЭУО при различных степенях превращения эпоксидных групп: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.23; 5 — 0.28.

тивации вязкого течения E_η возрастает от 50 кДж/моль при $\beta=0$ и далее до 68.8 при $\beta=0.1$, 76.8 при $\beta=0.15$, 80.2 при $\beta=0.23$ и затем до 130.6 при $\beta=0.28$. По-видимому, это является результатом усиления межмолекулярного взаимодействия в реакционной системе с увеличением степени превращения. Установленный факт равенства E_η и

E_{t^*} крайне важен с практической точки зрения, поскольку позволяет путем измерения зависимости вязкости от времени только при одной температуре предсказывать время гелеобразования в системе при других температурах.

Известно [2, 10], что в процессе отверждения образованию сплошной полимерной сетки предшествует процесс микрофазового разделения, после которого гелеобразование протекает по микрогетерогенному механизму. В этом случае достижению геле-точки t^* , то есть формированию макрогеля, предшествует появление в реакционной системе в момент t_p нерастворимых образований (микрогелей), что соответствует локальному минимуму на кривой $\eta(t)$. Область t_p-t^* характеризуется интенсивным ростом вязкости вследствие увеличения содержания микрогеля. Для ЭУО с ДЭТА изменение вязкости и появление локального минимума в момент времени t_p при получении эпоксиуретанового полимера имеет тот же характер, как видно из рис. 1, в, кривая 3. При этом в нашем случае отношение $t_p/t^* = 0.72$. Полагают [10], что привычная форма кривых $\eta(t)$ с монотонным нарастанием вязкости наблюдается только в случае $t_p/t^* > 0.9$. При уменьшении этого отношения, то есть при увеличении относительной продолжительности гетерофазного этапа гелеобразования, на зависимости $\eta(t)$ должно проявляться некоторое снижение вязкости. Однако величина отношения между временем микрофазового разделения t_p и точкой гелеобразования t^* не является универсальной и изменяется в зависимости от химического состава реагирующих систем. Так, при отверждении фенилсилоксанового олигомера значение $t_p/t^* = 0.85$, для метилсилоксанового олигомера $t_p/t^* = 0.8$ [10], а при исследовании процесса отверждения водных растворов меламиноформальдегидных смол в работе [14] получили отношение $t_p/t^* = 0.6$.

При исследовании процесса отверждения ЭУО при температуре 25 °С, то есть при очень медленной скорости реакции, на зависимости $\eta(t)$ был зафиксирован локальный минимум (точка t_p), который отсутствует при более высоких температурах и соответствует началу формирования микрогелевых структур. Рассматривая влияние напряжения сдвига и температуры на скорость реакции и, как результат, на локальное экстремальное изменение вязкости исследованной нами реакционной системы, можно видеть некоторую аналогию с растворами смесей полимеров при их переходе из

гомогенного в гетерогенное состояние, что было показано в работах [15, 16].

Таким образом, процесс отверждения эпоксиуретанового олигомера диэтилентриамином имеет ступенчатый характер зависимостей $\eta(t)$ и $\eta(\beta)$, а также зафиксированный при медленной скорости реакции момент фазового разделения t_p и сопровождается, помимо линейного увеличения молекулярной массы олигомера на первой стадии отверждения, микрофазовым разделением на последующих стадиях вследствие образования локальных гетерогенностей в объеме системы вплоть до формирования макрогеля в момент t^* .

РЕЗЮМЕ. Досліджено реологічні характеристики епоксиуретанового олігомеру (ЕУО) та його трансформацію при затвердненні діетилентриаміном (ДЕТА) до гелю-точки. Показано, що сумарний процес зміни в'язкості системи ЕУО—ДЕТА при формуванні полімерної матриці складається з кількох послідовних стадій, кожна з яких описується кінетичним рівнянням зі своїм набором кінетичних параметрів η_0 і k . Співставлення температурної залежності таких реокінетичних констант, як початкова в'язкість η_0 , час гелеутворення t^* і константи швидкості реакції k показало, що вони описуються рівнянням Арреніуса. При цьому енергії активації в'язкої течії, часу гелеутворення і процесу тверднення епоксиуретанового олігомеру співпадають і складають величину 50 ± 1 кДж/моль.

SUMMARY. Rheological characteristics of the epoxyurethane oligomer (EYO) and its transformation during curing by diethylenethreamine (DETA) to gel-point are investigated. It is shown, that total process of changing of the viscosity of system at the formation of the polymeric matrix can be considered as consisting of several consecutive stages, each of which is described by the kinetic equation with its own the of the kinetic parameters η_0 and k . Comparison of the temperature dependences of such parameters as initial viscosity η_0 , the time of gelation t^* and the con-

stants of reaction rate k has shown, that these dependences are well described by equation Arrhenius. Energy of activation of viscous flow, processes of gelation and curing of epoxyurethane oligomer are comparable and equal 50 ± 1 kJ/mol.

1. Dusek K. // Brit. Polymer J. -1985. -17, № 2. -P. 185.
2. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -1989. -31, № 12. -С. 2538—2543.
3. Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е. и др. // Там же. -1982. -24, № 10. -С. 2220—2226.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. -М.: Химия, 1985.
5. Запунная К.В., Тодосийчук Т.Т., Липатов Ю.С., Яценко Л.Н. // Композ. полимер. материалы. -2003. -25, № 2. -С. 79—85.
6. Запунная К.В., Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т. и др. // Пласт. массы. -2006. -№ 9. -С. 16—20.
7. Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Липатов Ю.С. и др. // Там же. -2006. -№ 6. -С. 27—30.
8. Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т. // Клеи. Герметики. Технологии. -2007. -№ 7. -С. 7—13.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
10. Куличихин С.Г., Реутов А.С., Мирошникова И.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1992. -34, № 5. -С. 57—63.
11. Загордонский В.П., Складанюк Р.В. // Там же. Сер. А. -1998. -40, № 7. -С. 1104—1109.
12. Мужев В.В., Нестеров А.Е., Лебедев Е.В., Куксин А.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 1. -С. 115—120.
13. Лейдлер К. Кинетика органических реакций / Пер. с англ. К. Оганесяна. -М.: Мир, 1966.
14. Куличихин С.Г., Абеннова З.Д., Башта Н.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989. -31, № 11. -С. 2372.
15. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. -1971. -33. -С. 539—544.
16. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980. -С. 288.