

Г.К.Шамбилова

Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ — НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Әр түрлі деформация жылдамды қатарында меламиноформальдегидтік шайырдың кинетикасы зерттелген. Сонда ығысу деформация жылдамдығы артқан сайын материалдың ағымдылығының индукция кезеңі тез қысқаратыны көрінеді. Изотермиялық емес процесте материалдың ағымдылығының сандық тиімділігі көрсетілген. Осыған байланысты жоғары жылдамдықта ығысуда қарқынды жылу бөліну байқалады.

Experimental investigation of melamine-formaldehyde oligomeric resin was carried out at superposition of high shear rates. It was shown that intensive shearing leads to the sharp shortage of the induction period of fluidity of an oligomer. This effect was quantitatively explained basing on the conception of non-isothermal process of curing. The latter is obliged to the dissipative heat output at high shear rates.

Введение

Важнейшим технологическим параметром, который определяет возможность формования олигомеров и композиций на их основе в изделия посредством течения в форме, является длительность индукционного периода t^* , или, что то же самое, — время пребывания в текучем состоянии. Эта величина зависит от того, насколько быстро происходит образование трехмерной сетки химических связей, образование которой исключает возможность течения. В сущности, та же проблема стоит при переработке реакционноспособных эластомеров, в которых образуется сетка поперечных связей, а также при формовании композиций на основе поливинилхлорида, в котором протекает так называемый процесс желатинизации. Поэтому вопрос о корректном определении индукционного периода имеет общее значение в технологии переработки полимерных материалов различных видов.

Понятие об индукционном периоде дает рисунок 1, на котором показан характер изменения вязкости образца во времени при нагревании полимера до некоторой заданной температуры. Кривые такого типа называют пластограммами.

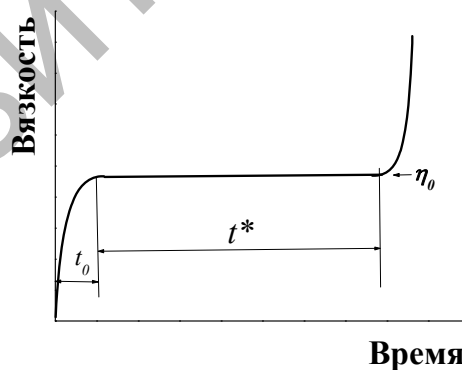


Рис. 1. К определению индукционного периода

При таком режиме нагревания имеет место начальный период t_0 , обычно не играющий существенной роли, и некоторый период времени t^* , в течение которого вязкость практически не изменяется. Затем, по завершении этого периода, происходит очень резкий рост вязкости, т.е. материал практически теряет текучесть. Измерения такого рода в стандартных условиях проводят при некоторой очень небольшой скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Однако в реальных технологических условиях реализуются гораздо более высокие скорости сдвига. Причем в этом случае происходит очень резкое сокращение индукционного периода, вплоть до его полного исчезновения, что исключает возможность формования качественных изделий.

Более того, если измерять индукционный период при различных скоростях деформации в лабораторных условиях, то также происходит его сокращение, как это схематично показано на рисунок 2.

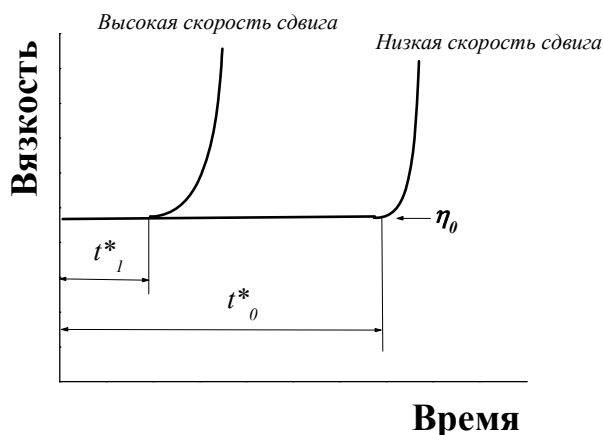


Рис. 2. Сокращение индукционного периода с t^*_0 до t^*_1 при повышении скорости сдвига

В работах [1, 2] было высказано предположение, что этот эффект обусловлен тепловыми эффектами — тепловыделениями при высоких скоростях деформирования и переходом отверждения в неизотермический режим отверждения.

В настоящей работе проводится экспериментальная проверка этого предположения на примере высокоскоростного отверждения меламина-формальдегидной смолы.

Экспериментальная часть

Меламина-формальдегидная смола — это синтетический продукт, который в виде олигомера образуется в результате реакции меламина с формальдегидом. Исследуемый образец получали при соотношении компонентов 1:4. Олигомер обычно отверждают при комнатной (или повышенной) температуре в присутствии слабокислых катализаторов. В нашем случае опыты проводили при различных температурах, что позволило резко расширить диапазон приведенных значений скорости сдвига (см. ниже).

Измерения кинетики изменений вязкости проводили на приборе типа Гётферт, представляющем собой модифицированный известный прибор Канавца, с регулируемой скоростью вращения, что позволяло создавать скорости сдвига в образце в интервале от $0,004$ до 10 с^{-1} .

О длительности индукционного периода при различных скоростях деформации судили по кривым, показанным на рисунках 1 и 2. Этот метод аналогичен описанному в ГОСТе 9359–80. Каждый эксперимент при различных скоростях сдвига повторяли три раза, за отсчетное значение брали среднее значение. Причем разброс результатов повторных измерений не должен был превышать $\pm 10\%$, что реально наблюдалось в эксперименте.

Теория

В основе теории, согласно общим представлениям, развиваемым в работах [1, 2], лежит представление о том, что вклады долей живучести при различных температурах суммируются. Это может быть записано в виде критерия отверждения:

$$\sum_i \left[\frac{t_i(T)}{t^*_i(T)} \right] = 1, \quad (1)$$

где t_i — длительность пребывания материала при некоторой температуре, а t^*_i — длительность индукционного периода при этой температуре.

Если принять, что температурная зависимость индукционного периода описывается стандартным уравнением Аррениуса с энергией активации U , а индукционный период при некоторой начальной температуре T_0 равняется t^*_0 , то принятое правило суммирования может быть переформулировано в следующей стандартной форме:

$$\int_0^{t^*} e^{-U/RT(t)} dt = t^*_0 e^{U/RT_0}, \quad (2)$$

где в левой части стоит некоторая зависимость температуры от времени $T(t)$, а верхний предел интеграла представляет собой реальное значение длительности индукционного периода при некотором, вообще говоря, произвольном законе изменения температуры во времени.

Однако при отвержении в условиях наложения высокой скорости сдвига закон изменения температуры не произволен, а диктуется условиями тепловыделений вследствие диссипативных потерь и теплоотдачи в окружающую среду. Количественные оценки показывают, что если не создавать специальных условий теплоотдачи (в виде, например, обдува образца), то процесс в хорошем приближении можно считать адиабатическим.

Интенсивность тепловыделений \dot{q} вычисляются как произведение скорости сдвига $\dot{\gamma}$ на напряжение сдвига τ , т.е.

$$\dot{q} = \dot{\gamma}\tau. \quad (3)$$

В рассматриваемом эксперименте скорость сдвига постоянна, а напряжение определяется вязкостью. Можно, как обычно полагать, что температурная зависимость вязкости выражается экспоненциальным уравнением с энергией активации E . Тогда можно записать следующее общее выражение для изменения (прироста) температуры за счет диссипативных тепловыделений:

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{\dot{\gamma}}{c\rho} \right) e^{E/RT}, \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель в формуле, выражающей температурную зависимость касательного напряжения при постоянной скорости сдвига (т.е. фактически вязкость материала); c — теплоемкость и ρ — плотность реакционной массы.

Уравнения (2) и (4) представляют собой математическую формулировку рассматриваемой задачи.

Для удобства решения этой задачи можно воспользоваться известным приближением, полагая, что прирост температуры ΔT много меньше ее абсолютного значения: $\Delta T \ll T_0$.

Тогда текущую температуру можно выразить в виде линейной зависимости от времени вида:

$$T = T_0 + \frac{\tau\dot{\gamma}}{c\rho}t. \quad (5)$$

Это позволяет существенно упростить вычисления при решении системы уравнений (2) и (4).

Дальнейшие вычисления основываются на введении системы безразмерных (приведенных, или нормированных) параметров, а именно безразмерного индукционного периода t_{red}^* и безразмерной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{red}$, которые выражаются следующим образом:

$$t_{red}^* = \frac{t^*(\dot{\gamma}_{red})}{t_0^*} \quad (6)$$

и

$$\dot{\gamma}_{red} = \frac{U\tau_0\dot{\gamma}t_0^*}{c\rho RT_0^2}, \quad (7)$$

где t_0^* — индукционный период при начальной температуре T_0 , при которой начальное напряжение (до возрастания температуры) равнялось τ_0 . Эти определения относятся к эксперименту, выполняемому при условии $\dot{\gamma} = const$.

Решение рассматриваемой системы уравнений вычисляется численными методами, что в итоге дает зависимость t_{red}^* от $\dot{\gamma}_{red}$. Однако в первом приближении, как показано в цитируемых работах, решение рассматриваемой системы уравнений может быть получено аналитически, и оно имеет достаточно простой вид:

$$t_{red}^* = \frac{1}{\dot{\gamma}_{red}} \ln(1 + \dot{\gamma}_{red}). \quad (8)$$

Нетрудно показать, что при $\dot{\gamma}_{red} \ll 1$ выполняется условие $t_{red}^* = 1$, что, естественно, отвечает области низких скоростей деформации, при которых можно пренебречь диссипативными тепловыделениями. При высоких скоростях сдвига, напротив, ожидается очень резкий, почти гиперболический спад t_{red}^* .

На рисунке 3 изображена кривая, построенная в соответствии с уравнением (8) и показаны экспериментальные точки, полученные при различных начальных температурах и варьировании скорости сдвига в пределах нескольких десятичных порядков.

Как видно, теория хорошо передает основные экспериментальные факты: существование области низких скоростей сдвига с практически постоянным индукционным периодом и резкий спад индукционного периода — практически до нуля — при высокой скорости сдвига, когда доминирующим фактором становится рост температуры вследствие диссипативных тепловыделений.

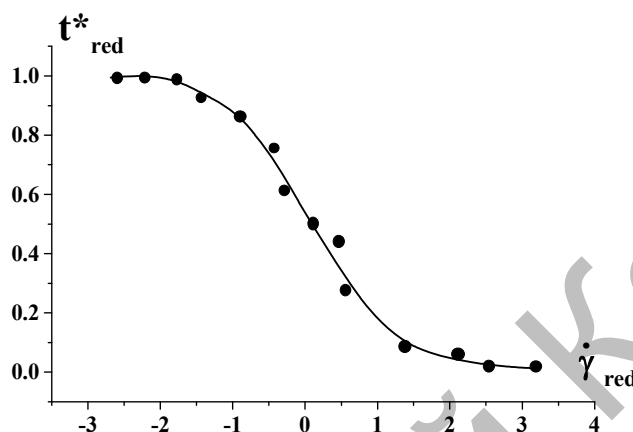


Рис. 3. Сопоставление результатов теоретических расчетов (кривая) с экспериментальными данными (точки) для отверждения меламинаформальдегидной смолы при различных скоростях деформации

Обращает на себя внимание также, что использование безразмерных переменных позволяет охватить очень широкий диапазон значений аргумента, до 6 десятичных порядков. Это служит убедительным доказательством справедливости развиваемого подхода к оценке индукционного периода при высоких скоростях деформирования.

Следует заметить, что полученные в настоящей работе результаты хорошо коррелируют с данными, относящимися к отверждению олигомера совершенно иного типа — кремнийорганической смолы [3]. Это означает, что неизотермичность процесса отверждения при высоких скоростях деформирования является общей причиной сокращения индукционного периода. Этот эффект может иметь весьма негативные технологические последствия. Однако рассмотренная выше теория и подтверждающие ее экспериментальные факты могут непосредственно использоваться для расчета допустимого технологического «окна» по начальной температуре и допустимой скорости деформации при заданной длительности технологического процесса.

Вообще говоря, обсуждая роль деформирования в кинетике химических реакций, и в частности, отверждения олигомеров, можно предположить существование и иного механизма, а именно непосредственного влияния механических напряжений на кинетические константы. Такие случаи хорошо известны и неоднократно обсуждались в литературе. Однако в рассматриваемых нами ситуациях этот механизм вряд ли играет сколько-нибудь существенную роль, поскольку представления о неизотермичности процесса оказываются достаточными для объяснения и, более того, количественного описания наблюдаемых экспериментальных данных.

Выводы

Отверждение меламинаформальдегидной смолы, как и некоторых других ранее исследовавшихся олигомеров, при высоких скоростях деформирования сопровождается значительным сокращением индукционного периода и, следовательно, допустимой длительности переработки. Доказано, что это явление обусловлено неизотермичностью процесса отверждения, обусловленного тем, что при высоких скоростях деформации происходит интенсивное тепловыделение, приводящее к росту температуры и тем самым значительному ускорению реакции отверждения олигомера.

Список литературы

1. Малкин А.Я. Отверждение олигомеров при высоких скоростях сдвига // Пластические массы. — 1982. — № 4. — С. 47–48.
2. Malkin A.Ya., Beghishev V.P. Induction period in curing at high shear rates // Rheol. Acta. — 1982. — Vol. 21. — № 4/5. — P. 629–631.
3. Малкин А.Я., Шувалова Г.И. Влияние деформирования на скорость структурирования кремнийорганического олигомера // Высокомол. соед. — 1985. — Т. 27Б. — № 11. — С. 865–869.

UDC 678.02:678.01:541.64

G.K.Shambilova

Atyrau State University named after Kh.Dosmukhamedov

PHYSICAL PROCESSES ACCOMPANIED OLIGOMER CURING

Олигомер материалдардың қатаю химиялық процесіндегі ілесіп өтетін әр түрлі физикалық құбылыстар қарастырылған. Үш өлшемді химиялық байланыстар торы түзілу себебінен сұйықтың қатаюы байқалады. Гель-нүктенің орналасуы динамикалық және вискозиметриялық әдістермен анықталған.

Обсуждены различные физические явления, которые могут сопровождать химические процессы отверждения олигомерных материалов, имеющих общее и принципиальное значение. Обсуждены экспериментальные доказательства образования микрогелевой фазы как прямое свидетельство гетерогенности реакции структурирования.

Introduction

The oligomer curing process is an important technological operation used in different field of polymer application including electro-technique, civil engineering, automobile industry and so on. So, the understanding of general features of the process and the influence of technological factors on the quality of final articles is of primer interest. Meanwhile, it is worth stressing that the oligomer curing is not a chemical process only, because the complex of physical transformation takes place along chemical reactions as well. In this paper we will not touch on the chemistry of curing, which strongly depends on the great variety of the nature of the component, but will focus on the physical effects accompanied oligomer curing.

Actually two effects are of the dominating importance. Firstly, that is the transition from a low viscous liquid to the solid state, and the second one is the phase separation taking place along with the curing.

Transition from a fluid into a solid state — gel-point

Initial state of a composition used for the formation of the final items is a relatively low viscous liquid. This is a mixture of low-molecular-weight components, which then will react to form a three-dimensional network. So, just after the reaction starts, viscosity being initially equal to η_0 begins to grow and finally it approaches infinity (Fig. 1). The time, t^* , at which viscosity grows to infinity and thus the material losses fluidity is called the gel-point. This is the formal limit of processability of a material, though practically it is usually assumed that the processes related to flow ceased at the viscosity level of the order of 10^3 Pa*s.

The correct determination of the gel-point is of real practical importance because if to jump through this point we will receive the incomplete filling of the mold. On the other side if to carry out the process much before the gel point it will lead to undesirable loss of time for curing a material inside a mold.

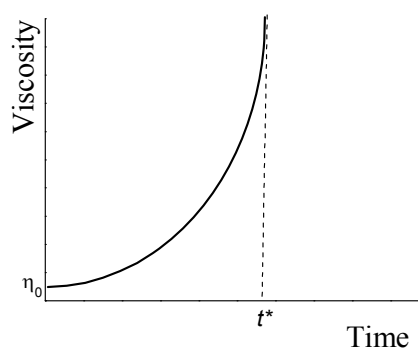


Fig. 1. Viscosity growth at the initial stage of curing and the determination of the gel-point