На правах рукописи

ГУРОВ Дмитрий Александрович

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЦИАНАТ-ЭФИРНЫХ СИСТЕМ IN SITU

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Черноголовка - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), в лаборатории фотоэлектрофизики отдела нанофотоники

Научный руководитель:	Новиков Геннадий Федорович			
	доктор физико-математических наук, профессор			
Официальные оппоненты:	Соловьёв Михаил Евгеньевич			
	доктор физико-математических наук, профессор, генеральный			
	директор ООО Научно-производственное общество "Резерв",			
	г. Ярославль			
	Нигматуллин Равиль Рашидович			
	доктор физико-математических наук, профессор кафедры			
	теоретической физики Казанского Федерального Университета			

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук

Защита состоится "25" декабря 2019 года в 10 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 002.082.03 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института проблем химической физики РАН: https://www.icp.ac.ru

Автореферат разослан "...." октября 2019 года

Ученый секретарь диссертационного совета доктор химических наук

Е.В. Золотухина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ Актуальность работы и степень разработанности темы

Отвержденный цианат-эфирный полимер обладает максимально низким значением диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = 2,5$ на данный момент среди термореактивных полимеров. При этом влагопоглощаемость составляет менее 0,3%, что говорит о том, что диэлектрические свойства не будут ухудшаться со временем, в отличие от других термореактивных полимеров, для которых этот эффект значителен. Однако целый ряд фундаментальных вопросов, касающихся механизмов, происходящих во время процесса отверждения в настоящее время оказывается слабо изученным, не смотря на то, что химическое производство и промышленный синтез мономеров и связующих на их основе начались еще в конце 80-х годов 20-го века. Так на данный момент в мире нет единого мнения о порядке реакции тримеризации в присутствии органометаллического катализатора. Существенное затруднение вызывает то, что отверждение может проходить по нескольким механизмам. При этом сложно отделить одну реакцию от другой, так как они протекают параллельно и кумулятивно. Недостаточно развита фундаментальная физическая основа для процессов, отвечающих за механизм реакции отверждения цианат-эфиров («состав-режим-свойства»).

Частотные и температурные зависимости диэлектрических характеристик, закономерности их формирования, взаимосвязь конечной структуры матрицы с условиями протекания процесса отверждения, влияние примесей (вода, бисфенол, ионы металлов и др.) на процесс отверждения, все еще остаются не вполне выясненными. Публикаций по диэлектрическим свойствам мало: опубликованные данные по диэлектрической проницаемости получены на полностью отвержденном полимере при комнатной температуре и лишь на ограниченном числе фиксированных частот.

Методология и методы исследования

Методология исследований, выполненных в диссертационной работе, базируется на известных физико-математических моделях для обработки, получения и описания релаксационных процессов и кинетических моделях для описания реакций, формирующих в совокупности экспериментальный подход, применимый к подобным системам. Объектами исследования служили олигомерные смеси, на основе бисфенола А дицианата со степенью конверсии 40% содержащей катализатор на основе металла переходной группы с валентностью ІІІ и ферроценовый катализатор, а также в некоторых случаях избыток деионизированной воды. Состав и свойства используемых систем определяли с помощью ИК-Фурье спектрометрии (Perkin Elmer), дифференциальной сканирующей калориметрии (Mettler Toledo). Для получения эволюции диэлектрических характеристик и распределения времен релаксации в зависимости от режима отверждения, концентрации катализатора и наличия избытка воды применяли

широкополосную диэлектрическую спектроскопию (Novocontrol). Для обработки диэлектрического сигнала применялся программный комплекс WinDETA и WinFit.

Цель работы

Основной целью настоящей работы является экспериментальное исследование процесса отверждения цианат-эфирного олигомера с применением комплекса методов для получения сведений о закономерностях формирования структур основной и промежуточных фаз. Эти данные необходимы для управления свойствами формирующегося полимера. Такое управление может быть основано на подборе условий фазового разделения, размера и состава кристаллических областей. Заметим к тому же, что новый подход к синтезу олигомера и его отверждению позволит простым способом контролировать формирование фаз внутри полимера.

Исходя из поставленной цели, исследования были направлены на решение следующих задач:

• Исследовать с помощью современных методов анализа (включая широкополосную

диэлектрическую спектроскопию (ШДС), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), ИК спектроскопию, УФ спектроскопию и др.) процессы релаксации в ходе отверждения, и на основании этих данных получить сведения об образующейся структуре.

• Установить и описать механизмы реакций в процессе отверждения цианат-эфирного олигомера в присутствии воды и катализатора на основе металла переходной группы.

• Установить возможность использования ферроцена в качестве нового фотокатализатора для цианат-эфирных систем.

Научная новизна

Детально изучен механизм отверждения олигомера БАДЦи методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (ШДС) в сочетании с другими методами при различных концентрациях катализатора на основе металла переходной группы с валентностью Ш и воды.

Впервые экспериментально обнаружено микрофазовое разделение в ходе отверждения цианат-эфирного олигомера БАДЦи методом широкополосной диэлектрической спектроскопии проявляющееся на частотных спектрах действительной части проводимости σ' в виде Максвелл-Вагнеровской поляризации, возникающее в следствие образования фазы иминокарбамата и его промежуточными иминных производных, которые являются продуктами В ходе циклотримеризации. Выявлена зависимость скорости образования иминокарбаматной фазы от температуры, концентрации катализатора, наличия избытка воды в отверждаемой смеси. Обнаружено, что концентрация катализатора не влияет на кинетику образования иминокарбаматной фазы.

Впервые была использована оригинальная методика разложения для зафиксированных

максимумов действительной части проводимости в полученных частотных спектрах и методика анализа эволюции частоты мнимой части модуля М^{//} в качестве «инструмента» диэлектрических исследований.

Определено влияние катализатора на основе ацетилацетоната металла переходной группы с валентностью III на общую кинетику реакции отверждения БАДЦи при концентрациях катализатора (от 44 мд до 350 мд) при различных температурах (от 120 °C до 160 °C) методом ШДС. Обнаружены два основных механизма параллельных реакций. Рассчитаны энергии активации процессов. Результаты сопоставлены с эволюцией спектров ИК-Фурье.

Определено влияние воды на кинетику реакции отверждения цианат-эфира методами ШДС, ДСК и ИК-Фурье. Сопоставлены полученные значения конверсии. Отклонение между значениями конверсии полученными различными по своей природе методами (тепловой –ДСК, электрической – ШДС) составило менее 5 %. В качестве дополнительного анализа состава полупродуктов в отверждаемой смеси использовались ИК спектры.

Исследована каталитическая активность фотодиссоциированного ферроцена в процессе отверждения олигомера БАДЦи методами ДСК и ШДС.

Теоретическая и практическая значимость работы

Кинетические исследования, показанные в данной работе, показывают изменение во взаимосвязи кристаллических и аморфных зон в процессе отверждения цианат-эфирного олигомера. Поляризация, возникающая в следствие микрофазового разделения, которое происходит внутри и на поверхности кристаллических зон, выявленная различными методами анализа, является фундаментальным инструментом для контроля скорости образования и расхода полупродуктов. Варьируя эту скорость в ходе отверждения и влияя таким образом на размер и состав фаз полупродуктов, возможно задавать свойства конечного пластика. Возможно, такие исследования откроют новый путь для получения «умного материала», обладающего памятью формы. Контроль концентрации воды в отверждаемой смеси позволяет влиять на пористость и микропористость материала, а значит на размер каталитически активной поверхности, массу отвержденного материала и его диэлектрические свойства.

Степень достоверности и обоснованности результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается: 1) сопоставимостью полученных в работе данных с данными об основных реакциях, протекающих в ходе процесса отверждения цианат-эфиров (состав полупродуктов, кинетические параметры, необходимые температуры для протекания реакций) с данными работ других авторов для аналогичных систем; 2) воспроизводимостью и статистической достоверностью полученных результатов; 3) независимой экспертизой, проведенной при рецензировании опубликованных статей.

Положения, выносимые на защиту

1. Комплекс приемов, позволяющих исследовать кинетику процессов отверждения in situ по спектрам времен электрической релаксации в условиях, когда время регистрации спектра сравнимо с характеристическим временем химической реакции для анализа процесса отверждения цианат-эфирного олигомера

2. Микрофазовое разделение, выраженное на частотных зависимостях действительной части проводимости σ' в виде максимумов в следствие поляризации Максвелла-Вагнера-Силларса (MBC) в области проводимости на постоянном токе.

3. Исследование кинетики конкурирующих процессов на основании анализа формы максимумов и положения базовой линии MBC поляризации.

4. Методика использования частотной зависимости мнимой части электрического модуля М^{//} для кинетических расчетов. Сопоставление полученных результатов с результатами, полученными в тех же условиях методом изотермической дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

5. Общий механизм отверждения олигомера цианат-эфирного олигомера в присутствии воды и/или катализатора.

Личный вклад соискателя

Настоящая работа выполнялась во время учебы автора в аспирантуре Института проблем химической физики РАН и работы в Лаборатории фотоэлектрофизики Отдела нанофотоники (заведующий лаборатории профессор, д.ф.-м.н. Новиков Г.Ф.). Исследования проводились в соответствии с планами работ и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

Автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении экспериментов на уникальной научной установке УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» (основанной на диэлектрическом широкополосном спектрометре NOVOCONTROL), разработке методик по анализу полученных данных и их последующей интерпретации при кинетических расчетах процессов происходящих в ходе реакции отверждения цианат-эфирного олигомера. Автор непосредственно участвовал в анализе данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектрометрии и в сравнении результатов кинетических расчетов, полученных этими методами с результатами, полученными на УНУ. Автор также непосредственно участвовал в обосновании механизма отверждения цианат-эфирного олигомера на основании кинетических исследований полученных указанными выше методами данных. Экспериментальные

исследования на УНУ проводились в Лаборатории фотоэлектрофизики Отдела нанофотоники ИПХФ РАН (заведующий отделом д.х.н. Бричкин С.Б.).

Калориметрические измерения выполнены к.х.н. Малковым Г.В. (Группа полимерных композиционных материалов) и инж. Альяновой Е.Е. (Группа адаптивных материалов) на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo 2500 в ИПХФ РАН.

Данные ИК-спектроскопии были получены к.х.н. Баскаковой Ю.В. в АЦКП ИПХФ РАН на ИК-спектрометре Perkin Elmer.

Автор выражает особую признательность своему руководителю профессору Геннадию Федоровичу Новикову, а также всему коллективу Лаборатории фотоэлектрофизики: Рабенок Е.В., Гапановичу М.В., Ракитину В.В., Тихониной Н.А., Волынскому Д.В., Егорову В.А., Сорину Е.С. А также коллегам, оказавшим помощь на разных этапах работы: Булавка В.Н., Малкову Г.В., Джардималиевой Г.И., Будыка М.Ф., Аристову В.Ф. Автор выражает отдельную благодарность своим родителям к.ф.-м.н. Александру Федоровичу Гурову и Вере Константиновне Митрофановой.

Апробация

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались соискателем на различных конференциях, симпозиумах и семинарах, включая следующие: XVI Международная конференция «Решетневские чтения», г. Железногорск, 2012; Всероссийская молодежная научная школа по химии и технологии полимерных и композиционных материалов, ИМЕТ РАН, Москва, 2012; V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015», Волгоград, 2015; Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017», МГУ, Москва, 2017; XII Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров Олигомеры-2017, ИПХФ РАН, Черноголовка, 2017; Универсиада "Ломоносов" по фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, МГУ, 2018; Четвертый междисциплинарный научный форум с международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция «Химия», Москва, МГУ, 2019; XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров по фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, МГУ, 2019; XVIII Международная конференция олигомеров «Олигомеров и молодых учёных «Ломоносов-2019», н. Новгород, 2019 г.

Публикации автора по теме диссертации

научно-квалификационной опубликованы Материалы работы В трех статьях R рецензируемых российских и зарубежных высокорейтинговых научных изланиях. рекомендованных ВАК РФ, двух патентах, а также в десяти тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций.

Объем и структура диссертации

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность исследований по данной тематике работы, ее цели и задачи.

1. Широкополосная диэлектрическая спектроскопия как инструмент мониторинга отверждения термореактивных полимеров. Механизм отверждения цианат-эфиров. (Обзор литературы)

Глава 1 содержит анализ и обобщение литературных данных по следующим темам: "История применения", "Диэлектрическая спектроскопия in situ", "Эффект Максвелла-Вагнера-Силларса", "Фазовое разделение в процессе отверждения", "Современные тенденции в применении диэлектрической спектроскопии", "Механизмы отверждения цианат-эфиров при нагревании", "Термо-каталитическое отверждение цианат-эфиров". В заключении к литературному обзору приводится обоснование целей и задач научно-квалификационной работы.

2. Методическая часть

Для того чтобы исследовать влияние катализатора на процесс отверждения цианат-эфирного олигомера было использовано промышленное связующее на основе олигомера бисфенола А дицианата (БАДЦи, см. рис. 1А) с начальной конверсией ~ 40 % с различными концентрациями катализатора (44, 88, 175, 350 ppm) на основе ацетилацетоната металла переходной группы (III) и 1 % вес. ферроцена (см. рис. 1 Б и В). Смесь не дегазировалась перед отверждением. Температуры отверждения были от 120 °C до 140 °C.



Рис. 1 А) Мономер БАДЦи; Б) Ацетилацетонат металла с валентностью III; В) Ферроцен

В процессе диэлектрических измерений отверждение проводилось в измерительной ячейке (см. рис. 2Б, на вставке). Зазор между электродами (толщина отверждаемого образца) составлял 0.5 мм. Измерения проводились в непрерывном режиме на спектрометре NOVOCONTROL в диапазоне частот 0,05 Гц – 100 кГц.

В процессе измерений с помощью ДСК (Metller-Toledo 2500) отверждение проводилось в режиме сканирования в диапазоне температур от (-80 °C до 350 °C) с различными скоростями нагрева (0,5; 1; 5; 10; 20 С/мин)

Для получения ИК спектров использовался ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer в диапазоне частот от 650 до 4000 см⁻¹ на образцах частично полимеризованного образца олигомера БАДЦи с концентрацией катализатора 175 м.д. (30 мин при 120°С) с добавлением избытка деионизированной воды (образец типа III) и без добавления. (образец типа IV).

3. Микрофазовое разделение



Рис. 2 Частотные зависимости действительной части проводимости олигомера БАДЦи с концентрацией катализатора 350 ppm при температурах T=393K (А) и T=413K (Б). Начало измерений соответствует времени 1000с необходимое для стабилизации температуры. Интервал времени между последовательными сканами ~300 с. Методика расчета проводимости амплитуды и фона показана на вставке рисунка А. Схема измерительной ячейки показана во вставке рисунка Б.

На Рис. 2 показана эволюция частотных зависимостей действительной части σ' комплексной проводимости $\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$ (или $\sigma' - \text{Re}\sigma^*, \sigma'' - \text{Im}\sigma^*\sigma''j$ – мнимая единица) с течением времени в двойных логарифмических координатах. Видно, что частотные зависимости имеют сложный вид. Особенно это относится к области низких частот, когда время сканирования оказывается сравнимым с характеристическим временем реакции. Верхний скан на рисунке соответствует начальному измерению, сразу после стабилизации температуры образца, примерно через 1000с. Измерения начинали с области высоких частот и после достижения предельно низкой частоты сканирование повторяли вновь. Можно видеть, что высокочастотная ($f > 10\Gamma_{II}$) часть спектра со временем преобразуется в прямую с наклоном в двойных логарифмических координатах равным единице. Для более высоких температур (Рис. 2Б) эта трансформация происходит быстрее. Таким образом, для зависимостей $\sigma'(f)$ можно выделить две области: высокочастотную и низкочастотную. Интерпретация данных высокочастотной области $\sigma'(f')$ сравнительно простая: здесь проводимость обратно пропорциональна частоте электрического поля, что типично для *ac*-проводимости объемного образца (*ac* – alternative current).

В области низких частот σ' в целом слабо зависит от частоты поля, хотя имеется особенность в области частот 10^2 - 10^3 Гц (Рис. 2 А и Б). Слабая зависимость $\sigma'(f)$ в низкочастотной области свидетельствует о существенном вкладе в регистрируемые значения *dc*-проводимости (*dc* – direct current). Можно видеть из рис. 2(А и Б), что перегиб на зависимости $\sigma'(f)$ смещается с повышением температуры в сторону низких частот, а значение проводимости для частоты f_m (для которой модуль второй производной по частоте максимален) на высоких частотах ($f_m > 1$ кГц) уменьшается.



Рис. 3 Частотная зависимость tgб в ходе реакции отверждения олигомера БАДЦи с концентрацией катализатора 350 ppm при температуре T=393K. Кривая 1 соответствует t=1000с, кривая 38 соответствует t=11000с интервал измерений =280 с.

Для примера во вставке на Рис. 2А показаны результаты определения положения и амплитуды ступеньки в точке *f*_m путем интерполяции проводимости в логарифмических координатах и использования приемов последовательных приближений (пунктирная линия - «фон»).

Из данных Рис. 2 видно, что до определенного момента времени, зависящего от температуры, форма ступеньки сохраняется в логарифмической шкале, при этом фон слабо изменяется в области $f < 10^3$ Гц. По-видимому, эти факты свидетельствует, что ступенька и фон представляют собой наложение двух различных процессов. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого снижения проводимости в низкочастотной области является протекающий процесс отверждения. Если принять это предположение, то наблюдаемую проводимость фона в этой области частот следует определить как *dc*-проводимость матрицы.

Наблюдаемая взаимосвязь ступеньки (максимума) на зависимостях проводимости от частоты поля (Рис. 2) и максимума на $tg\delta(f)$ (Рис. 3) позволяет предположить, что эти особенности связаны с фазовым разделением в процессе отверждения и Максвелл-Вагнеровской (М-В) поляризацией микрофазы. Действительно, диапазон частот, где наблюдается ступенька существенно выше частот, для которых характерно проявление β -релаксации. По-видимому, в достаточно общем виде электрический ток в такой системе может быть представлен в виде производной по времени суммарного электрического дипольного момента. Суммарный

дипольный момент, т.е. сумма произведений величин зарядов на координату, может определяться как электрическими дипольными фрагментами, так и свободными зарядами микрофазы.

Кроме того, в пользу высказанного предположения свидетельствуют диаграммы M''(M')(Рис. 4) для комплексного электрического модуля $M^*=1/\varepsilon^*$ (M' и M'' - здесь и далее Re M^* и Im M^* соответственно). Можно видеть, что диаграммы, соответствующие всему исследованному частотному диапазону, состоят из двух участков: а) при малых значения M' кривые близки к полуокружностям с центрами, постепенно по мере протекания реакции смещающимися ниже оси абсцисс, и расширяющимися в область низких частот и б) дуги при больших значения M'. На Рис. 4Б показаны диаграммы только для тех частот, где наблюдаются ступеньки. В обоих случаях диаграммы начинаются в начале координат. Заметим, что диаграмма M''(M'), соответствующая началу реакции наиболее близка к полуокружности с центром на оси абсцисс. Описанные свойства диаграмм M''(M') характерны для дебаевской релаксации, для которой в максимуме полуокружности M''(M').



Рис. 4 Эволюция диаграмм М^{//}(M[/]) в ходе реакции отверждения олигомера БАДЦи с концентрацией катализатора 350 ppm при температуре T=393K. А) Диаграмма М^{//}(M[/]) для частот от 0,05 Гц до 100 КГц. Начало измерений (кривая 1) соответствует времени 800с (время необходимое для стабилизации температуры). Интервал времени между последовательными сканами ~300 с. Время начала последнего скана (кривая 15) равно 4900 с. Б) Диаграмма М//(М/) для частот, соответствующих ступеньке на графиках σ'(f) рис. 2А в диапазоне от 0,256 Гц до 4000 Гц. Кривая 1 соответствует времени 800с. Кривая 10 соответствует времени 3500 с.

Цианат-эфирные связующие принадлежат к классу термореактивных смол, которые полимеризуются при термическом воздействии, но в отличие от других смол, например, эпоксидных, при их отверждении не используется отвердитель. Во время этапа олигомеризации мономера и его последующего отверждения возможно попадание неконтроллируемого количества воды из воздуха. Этого достаточно для образования заметного количества иминокарбаматов, для среды которых отмечалось микрофазное разделение. Таким образом, есть основания предположить, что наблюдаемая нами особенность на частотных зависимостях (ступенька, максимум) соответствует именно полупродукту реакции – иминокарбамату (см. рис. 5).

4. Влияние катализатора

Как было показано ранее в области частот > 100 Гц к моменту начала измерений наблюдается особенность (ступенька или максимум) проводимости (см рис. 2), который обусловлен выделяющейся в процессе отверждения фазой полупродукта – иминокарбаматом. Количество иминокарбаматной фазы характеризуется значением амплитуды максимума проводимости.

На Рис. 6 показаны зависимости спадов проводимости фона и максимума в зависимости от концентрации катализатора по ходу реакции отверждения. Для низких концентраций и температур (кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6) можно выделить два участка: начальный участок значений проводимости максимума по времени имеет куполообразную форму и экспоненциальную форму спада на больших временах. При этом с ростом температуры и концентрации куполообразный участок роста становится меньше, а скорость спада увеличивается. Это может свидетельствовать о структурных изменениях в образце со временем: происходит рост микрофазы иминокарбамата, который в начале измерений формируется в отдельную фазу, (точнее рост фазы преобладает над ее расходом) а потом после достижения термодинамического равновесия (в точке максимума купола) начинает расходоваться на формирование иминного димера.



Рис. 5 Схема образования иминокарбамата и иминного димера На Рис. 7 показаны зависимости проводимости фона (А) и ступеньки (Б) в аррениусовских координатах.



Рис. 6 Изменение значения амплитуды (А) и фона (Б) для разных температур и концентраций катализатора с течением времени. Цифрами обозначены: 1,2,6 – концентрация катализатора 44 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно; 3,4,7 - концентрация катализатора 88 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно; 5,8,9 - концентрация катализатора 175 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно.



Рис. 7 Аррениусовские зависимости амплитуды (А) и фона (Б) максимума проводимости. Цифрами обозначены: 1, 2, 3, 4: концентрация катализатора 44, 88, 175, 350 ppm соответственно. Ограниченное число точек на кривых обусловлено большой скоростью реакции при высоких температурах.



Рис. 8 Частотные зависимости действительной части проводимости олигомера БАДЦи без катализатора при температуре T=403K

На Рис. 8 изображены частотные зависимости спектра проводимости олигомера БАДЦи без

добавления катализатора при температуре 130 °С. На графике видно, что помимо описанного ранее максимума MBC^1 на более низких частотах к началу измерений присутствует еще один максимум (назовём его MBC^2). По сравнению с MBC^1 он быстрее сдвигается в сторону еще более низких частот, на которых скорость измерения уже существенно больше характеристической скорости реакции, что препятствует его исследованию. Для того, чтобы его охарактеризовать мы исследовали спектры $\sigma'(f)$ для образцов с катализатором в области низких частот, чтобы найти и охарактеризовать процесс, проявляющийся в виде дополнительного поляризационного максимума, хорошо наблюдаемого на образце без катализатора, но на образцах с катализатором сложно идентифицируемого.

Используя методику разделения пика проводимости на амплитуду и фон, так же как для MBC¹ (см. Рис. 2) нами были построены временные зависимости спадов амплитуды и фона проводимости для MBC² максимума в образцах олигомера БАДЦи с различной концентрацией катализатора и температурой (см. Рис. 9).

На Рис. 10 показаны зависимости проводимости фона (А) и ступеньки (Б) в аррениусовских координатах. Получены значения энергии активации двух процессов для различных концентраций катализатора. Для наглядности концентрационные зависимости энергий активации были объединены для MBC^1 и MBC^2 (см. Рис. 11). Стоит отметить, что значения энергии активации для процесса, соответствующего амплитуде максимума проводимости (MBC^1), не зависят от концентрации катализатора. Это может означать, что катализатор не участвует в процессе формирования фазы иминного карбамата (за это отвечает вода), но участвует в процессе формирования металлического комплекса на основе иминного димера (см. Рис. 5). Исходя из полученных данных в первую очередь следует, что энергия активации процессов, соответствующих MBC^2 ниже, чем у MBC^1 . Во-вторых, в отличие от процессов, отвечающих за формирование MBC^2 максимума, у процессов, отвечающих за формирование MBC^2 максимума, значения энергии активации зависят от концентрации катализатора.



Рис. 9 Изменение значения амплитуды MBC² пика (А) и фона (Б) для разных температур и концентраций с течением времени. Цифрами обозначены: 1,3,5 – концентрация катализатора 44 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно; 2,4,7 - концентрация катализатора 88 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно; 6,8,9 - концентрация катализатора 175 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно; 10,11,12 концентрация 350 ppm, T=393 K, 403 K, 413 K соответственно



Рис. 10 Аррениусовские зависимости амплитуды (А) и фона (Б) максимума проводимости MBC² пика. Цифрами обозначены: 1, 2, 3, 4: концентрация катализатора 44, 88, 175, 350 ррт соответственно. Ограниченное число точек на кривых обусловлено большой скоростью реакции при высоких температурах. Кривые 1 и 2 накладываются друг на друга.



Рис. 11 Значения энергии активации для фона и амплитуды максимума проводимости MBC¹ и MBC² в зависимости от концентрации катализатора.



Рис. 12 А) ИК спектры олигомера БАДЦи с концентрацией катализатора 175 м.д. в зависимости от времени отверждения Б) Расчет конверсии основных продуктов реакции с учетом ИК данных

Из полученных данных по энергии активации процессов внутри отверждаемой смеси (Рис. 11) и результатов ИК спектроскопии (Рис. 12) (амплитуда пиков на 2270 см⁻¹ и 2235 см⁻¹, характерных для С \equiv N связей мономера; амплитуда пиков, характерных для иминокарбамата и иминокарбаматного димера: свободный от водорода N-H на 3450 см⁻¹, водородно-связанный N-H на 3250 см⁻¹, карбонильный -O-C=O на 1750 см⁻¹, амидный H-N-C=O на 1500 см⁻¹; амплитуда пиков, характерных для циануратного кольца тримера на 1370 см⁻¹). Были сделаны следующие выводы о механизме реакций, протекающих в процессе отверждения цианат-эфирного олигомера (см. Рис. 13). Уточненный механизм реакции предполагает следующие стадии отверждения: I - образование иминокарбамата; II - образование иминного димера; III - образование иминного тримера; IV - образование циклотримера.



Рис. 13 Предполагаемый автором механизм циклотримеризации БАДЦи в присутствии воды и иона металла

5. Влияние воды

На Рис. 14 представлена эволюция частотных зависимостей мнимой части комплексного электрического модуля $M^* = M' + jM'' = 1/\epsilon^*$ для образцов БАДЦи III и IV типа с катализатором 175 м.д., $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ - комплексная диэлектрическая проницаемость) в ходе реакции отверждения. Можно видеть, на представленных спектрах имеется особенность, которая может быть охарактеризована как максимум (1800 Гц для спектра №1 стандартного образца, и 4 Гц для спектра №1 образца с избытком воды) сдвигающийся в ходе реакции в область более низких частот. Данные максимумы возникают вследствие поляризации MBC из-за микрофазового разделения. Заметим, что диапазон частот, в котором происходят изменения спектра, включает

меньшие частоты, для образца, в котором был избыток воды.



Рис. 14 Эволюция частотных зависимостей мнимой части модуля М^{//}(f) в ходе реакции отверждения при T=120°C: A) образец III, кривая №1 соответствует времени отверждения t=1230 с, кривая №27 соответствует t=12100 с; Б) образец IV, правая кривая №1 соответствует времени отверждения t=1300 с, кривая №21 соответствует t=11800 с

Так как:

$$M^{\prime\prime\prime} = \frac{\varepsilon^{\prime\prime}}{(\varepsilon^{\prime})^2 + (\varepsilon^{\prime\prime})^2} \tag{1}$$

то форма и положение максимума М^{//} будут определяться как:

$$M^{\prime\prime} = \frac{\omega \varepsilon_0 \sigma_{MBC}^{\prime}(\omega)}{(\sigma_{MBC}^{\prime}(\omega))^2 + (\sigma_{MBC}^{\prime\prime}(\omega) + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_{0unorb}^{\prime})^2}$$
(2)

Это означает, что максимум M'(f) может быть связан не только с различием σ' и σ'' , но также и ε' в разных фазах. Естественно связать максимум на частотной зависимости M''(f) с фрагментами «кристаллической» фазы полупродукта в системе из-за того, что форма частотной зависимости M''(f) зависит от σ'_{MBC} , вызванной движением свободных зарядов между поверхностями микрофаз в диапазоне частот dc-проводимости и от \mathcal{E}'_{Ounonb} , величина которой обратно зависит от силы и плотности диполей микрофазы в высокочастотной области acпроводимости. При таком предположении изменение положения максимума M''(f) в ходе реакции, следует связывать с изменением вязкости (определяемой ионной подвижностью) в области dc-проводимости, а затем с количественным соотношением кристаллической и аморфной фазы, связанным с конверсией, после того как вклад в M'' определяется acпроводимостью (максимум «Dipole») на поздних стадиях отверждения.

Для того, чтобы использовать частоту ω максимума M''(f) при расчете конверсии было сделано предположении о ее взаимосвязи с вязкостью, чья корреляция с удельным сопротивлением хорошо известна. Подставляя значения частоты ω максимума M''(f) в расчёт для значения конверсии α , получим:

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} \cdot (\log \omega - \log \omega_0)}{\log \omega_{\max} - \log \omega_0}$$
(3)

На Рис. 15 представлена кинетика изменения конверсии цианат-эфирных групп внутри отверждаемой смеси, полученная из подстановки значений частоты ω максимума $M^{\prime\prime}(f)$ в формулу (3).



Рис. 15 Изменение значения конверсии от времени протекания реакции. Сплошным цветом показаны расчетные значения конверсии из диэлектрических измерений частоты максимума M''(f). Прозрачным цветом показаны расчетные значения конверсии из калориметрических измерений на ДСК. Стандартный образец – образец типа III. Образец с избытком воды – образец типа IV.

Для сравнения полученных из частоты максимума M''(f) значений конверсии использовались данные ДСК анализа, полученные в изотермическом режиме. Значения конверсии были получены интегрированием теплового отклика по времени. Зависимости конверсий от времени отверждения, полученные двумя различными по своей физической природе методами показаны на Рис. 15. У образца БАДЦи, насыщенного водой (тип IV), значение максимальной при данной температуре конверсии выше и достигается в два раза быстрее, чем у «стандартного» образца БАДЦи. Отклонение между результатами ШДС и ДСК составило менее 5 %.

Методом ДСК в режиме сканирования были исследованы образцы с разным содержанием воды при разных скоростях нагрева, но одинаковой концентрацией катализатора (тип III и тип IV) (см. Рис. 16)



Рис. 16 Термограммы полученные в режиме сканирования образца типа III и образца типа IV

Можно наблюдать, что экзотермический максимум в образцах с избытком воды начинается и заканчивается раньше по температуре, примерно на 25 °C. Форма максимума также отличается для стандартного образца: (слева направо) резкий подъем, затем явное разделение максимума на несколько компонент, относительно плавный спад. В образце, содержащем избыток воды, сначала наблюдается плавный подъем, отсутствие видимого разделения экзотермического максимума на несколько максимумов, а затем резкий спад на высоких температурах.

Зная соотношения между температурой максимумов (условно обозначены T_m^{-1} , T_m^{-2} , T_m^{-3} , T_m^{-4}) и скоростью нагрева можно рассчитать значения энергии активаций для каждого из процессов методом Киссинджера (ASTM E698) (Рис. 17). Рассчитанные таким образом энергии активации для каждого из процессов для образцов типа III и типа IV указаны в Табл. 1.

Логично было бы связать данные процессы с реакциями которые протекают в процессе отверждения цианат-эфирного олигомера.



Рис. 17 Расчет энергий активаций процессов методом Киссинджера

Максимум	1	2	3	4
Е _а (тип III), «стандартный» (кДж/моль)	99,7	133	98,5	83,1
Е _а (тип IV), с избытком воды	73	113	101,5	86,7



Табл. 1 Рассчитанные методом Киссинджера (ASTM E698) энергии активаций процессов для образцов олигомера БАДЦи типа III и типа IV



Рис. 18 Графики зависимости Ди-Бенедетто для образца типа III и образца типа IV

Для того, чтобы оценить влияние воды на температуру стеклования были построены графики зависимости Ди-Бенедетто (T_g от α). Из Рис. 18 следует, что в образце с избытком воды (тип IV) при той же степени конверсии как в «стандартном» образце (тип III) температура стеклования T_g меньше на ~30°С.

Для того, чтобы оценить влияние воды на порообразование в процессе отверждения были проанализированы годографы импеданса образцов содержащих избыток воды (тип III) и стандартных образцов (тип IV) (Рис. 19).



Рис. 19 Годографы импеданса в координатах Найквиста полученные в ходе отверждения олигомера БАДЦи при Т=120 °С, концентрация катализатора 175 м.д. А) Тип III, стандартный образец. Кривая №1: t=1235 с, кривая №5: t=2621 с, интервал ~ 300 с. Б) Тип IV, образец с «избытком» воды. Кривая №1: t=1310, кривая №5: t=3070, интервал ~ 400 с.

На годографах импеданса в координатах Найквиста Рис. 19 пунктиром W показана прямая с углом наклона 45°, которая соответствует модели бесконечного импеданса Варбурга. В «стандартном» образце БАДЦИ (тип III) ему соответствует высокочастотный участок в районе начале координат. В образце с избытком воды такого участка не наблюдается. Для стандартного образца БАДЦи на начальном этапе отверждения можно наблюдать на диаграммах Найквиста несколько полуокружностей, что может говорить о том, что в образце есть несколько типов пор (по составу их поверхности, размеру и структуре), по поверхности которых течет ток, но они все при этом открытые. При тех же временах отверждения в образце с избытком воды размер пор (коррелирует с величиной импеданса полуокружностей) больше на 3 порядка, чем в «стандартном»; разброса по типам пор практически нет (только на первом спектре в начале измерений), а сами поры закрытые или полузакрытые.

6. Фотоотверждение БАДЦи

Образец нанокомпозиционного фотоактивируемого связующего на основе олигомера БАДЦи с конверсией 40% добавлялся 1 % вес. наноразмерного (≤ 100 нм) порошка ферроцена облучался с использованием светофильтра УФС-5, водяного фильтра (для исключения влияния ИК-излучения) и лампы ДРШ-250 в течение 10 минут.

На спектрах $\sigma'(f)$ (Рис. 20) наблюдаются те же особенности, как и на спектрах полученных в присутствии катализатора на основе металла переходной группы (Рис. 2): к моменту начала диэлектрических измерений в процессе отверждения наблюдается максимум проводимости в области частот ~100 Гц который вызван микрофазовой поляризацией Максвелла-Вагнера-Силларса, которая в свою очередь возникает внутри выделяющейся в процессе отверждения фазой полупродукта – иминокарбаматом. Количество иминокарбаматной фазы характеризуется значением амплитуды максимума проводимости. Разделив таким образом ступеньку или максимум $\sigma'(f)$ на две компоненты, амплитуду и фон, можно исследовать два конкурирующих процесса, один из которых образование иминокарбамата, а второй - его раходование на образование иминного димера.

На Рис. 21 показаны зависимости спада значений $\sigma'(f)$ фона и максимума от времени реакции при разных температурах отверждения. Можно наблюдать, что все они имеют экспоненциальный характер спада.



Рис. 20 Частотные зависимости спектров проводимости образца типа VI при температуре 398 К с ходом реакции.

Спектр №1 соответствует времени ~1000с, №32 ~11000с. Интервал измерений ~300с



Рис. 21 Изменение значения амплитуды MBC пика (А) и фона (Б) для разных температур с течением времени

Зависимости действительной части проводимости фона (А) и ступеньки (Б) в аррениусовских координатах показаны на Рис. 22. Рассчитаны значения энергии активации для конкурирующих процессов. Стоит отметить, что полученные значения энергии активации для процессов, соответствующих амплитуде и фону максимума проводимости практически не отличаются друг от друга (88 кДж/моль для «фона» и 91 кДж/моль для «амплитуды»), т.е. процессы протекают симбатно с одинаковой скоростью. При этом значения энергий активации не отличаются от значений, рассчитанных для «рабочей» системы на основе олигомера БАДЦи и ацетилацетоната металла переходной группы с валентностью III (концентрации 350 м.д.). Это говорит о том, что данная концентрация ферроцена является уже достаточной для образования промежуточного продукта отверждения иминокарбамата и иминокарбаматного димера. При этом, следует учитывать, что слишком высокая концентрация ферроцена может ингибировать реакцию отверждения из-за того, что непрофотодиссоциированный ферроцен будет забирать на себя гидроксильные группы иминокарбамата и иминокарбаматного димера, ингибируя таким образом протекание дальнейших реакций за счет стерического затруднения. Из этого следует, что дальнейшие исследования оптимальной концентрации ферроцена следует продолжать уже на его меньших концентрациях.



Рис. 22 Аррениусовские зависимости амплитуды (А) и фона (Б) максимума проводимости.

7. Общие выводы

спектроскопии.

По результатам работы можно сформулировать следующие основные выводы.

1. Разработан комплекс приемов, позволяющих исследовать in situ процессы, протекающие в ходе отверждения, по эволюции спектров времен электрической дипольной релаксации и проводимости в условиях, когда время регистрации спектра сравнимо с характеристическим временем химической реакции, который вместе с разработанным аналитическим методом обработки данных применен для исследования отверждения олигомера на основе БАДЦи. Это позволило расширить область низких частот измерений вплоть до 0,05 Гц (где время измерения приближается к 100 с) и получить данные по эволюции значений комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и изучить поведение тангенса угла диэлектрических потерь, комплексной проводимости σ^* и комплексного электрического модуля М* в ходе отверждения в диапазоне температур 120 °C - 150 °C и концентрации катализатора 44 м.д. – 350 м.д.

2. Анализ данных по эволюции частотной зависимости проводимости σ' в ходе отверждения олигомерной смеси БАДЦи показал, что обнаруженные два максимума ($f_1 = 4000$ Гц - MBC¹, и $f_2 = 1$ Гц - MBC²) обусловлены проводимостью на постоянном токе и отражают микрофазовое разделение, связанное с образованием карбамата.

3. На основания анализа формы максимумов и учета положений базовых линий проанализированы температурные зависимости проводимости, изменяющейся в ходе отверждения олигомерной смеси БАДЦи, для разных концентраций катализатора.

4. Впервые была обнаружена взаимосвязь между изменением в ходе отверждения положения максимума мнимой части электрического модуля M''(f) и сопутствующим выделением тепла. Были получены зависимости конверсии олигомерной смеси БАДЦи от времени отверждения, в том числе, при избытке воды. Показано, что значения конверсии, полученные диэлектрическим методом, согласуются со значениями конверсии (с точностью до 5%), полученными в тех же условиях методом ДСК

 Анализ полученных данных позволил выявить четырехстадийный механизм отверждения цианат-эфирной системы в присутствии воды: а) образование иминокарбамата; б) образование иминного димера; в) образование иминного тримера; г) образование циклотримера.
Показано, что ферроцен обладает фотокаталитической активностью в олигомерной системе БАДЦи методами УФ спектрометрии, ДСК, широкополосной диэлектрической

Таким образом, поставленные в начале работы задачи выполнены. Обнаружено микрофазовое разделение методом широкополосной диэлектрической спектроскопии. Выявлен

механизм отверждения цианат-эфирного олигомера в присутствии воды и катализатора. Исследована кинетика реакций, протекающих в процессе отверждения. Результаты, полученные в работе, полезны для развития представлений о механизме отверждения цианат-эфирных систем. В процессе отверждения возникают микрофазы полупродуктов и микропоры, образованные за счет наличия в отверждаемой смеси катализатора и воды. На сложных по своему строению (текстуре и морфологии) реакционно-активных поверхностях реакция отверждения протекает с различной скоростью в зависимости от концентрации катализатора и воды, которые вместе с температурой определяют величину площади активной поверхности. Полученные характеристические энергии активации позволят определить оптимальную концентрацию катализатора В зависимости ОТ соотношения размеров поверхности микрофаза/микропора и выбрать оптимальный режим отверждения для достижения необходимых конечных свойств полимера в дальнейшей работе.

Основные результаты научно-квалификационной работы (диссертации) представлены в работах:

1. Gurov, D.A. & Novikov, G.F. Russ. J. Phys. Chem. (2018) 92: 1443. https://doi.org/10.1134/S0036024418070130

2. Gurov, D.A., Rabenok, E.V. & Novikov, G.F. Russ Chem Bull (2018) 67: 1045. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2178-4

3. Гуров Д.А., Новиков Г.Ф., Алдошин С.М. Способ получения нанокомпозиционных мезопористых пластиков с армированными порами. Патент №2688554 от 21.05.19

4. Гуров Д.А., Новиков Г.Ф., Чернышенко А.О., Алдошин С.М. Безрастворный способ получения нанокомпозиционных связующих in situ. Патент № 2663160 от 01.08.18.

5. Аристов В.Ф., Халиманович В.И., Миронович В.В., Ислентьева Т.А., Булавка В.Н., Гуров Д.А. Цианат-эфирные связующие в аэрокосмической отрасли. Каталитические свойства органометаллических комплексов и солей диазония с комплексными анионами в отверждении цианат-эфирных связующих», Вестник СиБГАУ №2 (48), 2013, ISSN 1816-9724

6. Аристов В. Ф., Гуров Д.А. «Цианат-эфирные связующие, препреги и углепластики на их основе». XVI Международная конференция «Решетневские чтения», г. Железногорск, 2012

7. Аристов В. Ф., Гуров Д.А., «Цианат-эфирные связующие, препреги и углепластики на их основе». Всероссийская молодежная научная школа химия и технология полимерных и композиционных материалов программа сборник материалов, ИМЕТ РАН, Москва, 2012

8. Чернышенко А.О., Аристов В.Ф., Гуров Д.А., Вихров И.А. «Новые цианат-эфирные смолы для создания умных композитов космического назначения», Олигомеры – 2015, Волгоград, 2015

9. Гуров Д.А., Аристов В.Ф., Чернышенко А.О. «Диспергенты углеродных нанотрубок для цианат-эфирных смол», Олигомеры – 2015, Волгоград, 2015

10. Вихров И.А., Аристов В.Ф., Гуров Д.А. «Новые олигоциануратные связующие, содержащие фрагменты адамантана», Олигомеры – 2015, Волгоград, 2015

11. Гуров Д.А., Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф. «Диэлектрические исследования процесса отверждения олигомера Бисфенола А Дицианата (БАДЦи)», Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017», МГУ, Москва, 2017

12. Гуров Д.А., Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф. «Эволюция спектров проводимости в процессе отверждения цианат-эфирного олигомера», Олигомеры-2017, ИПХФ РАН, Черноголовка, 2017

13. Гуров Д.А., Сорин Е.С., Новиков Г.Ф. «Исследование релаксационных процессов в фотоотверждаемых цианат-эфирных нанокомпозитах для 3D печати методом широкополосной диэлектроскопии», Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 2018

14. Гуров Д.А., Сорин Е.С., Новиков Г.Ф. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция «Химия»

15. Гуров Д.А., Сорин Е.С., Новиков Г.Ф. Универсиада "Ломоносов" по фундаментальной физико-химической инженерии, 2019 год