

# ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 542.8

А.Н. Москвичев<sup>1</sup>, А.А. Москвичев<sup>2</sup>

## МЕТОД ИМПЕДАНСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (Нижегородский филиал)<sup>1</sup>,  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского<sup>2</sup>

Показана применимость метода импедансных измерений для исследования диэлектрических свойств полимера и процессов полимеризации олигомерных композиций на примере термоотверждаемой эпоксидной смолы ЭД-20 (инициатор: 1, 2, 3, 6 – тетрагидро – 3 – метилфталиевый ангидрид) и анаэробного отверждения диметакрилового эфира триэтиленгликоля (инициатор: гидроперекись кумила). Предложена новая эквивалентная электрическая схема, описывающая диэлектрические свойства смолы без использования эмпирических уравнений. На ее основе предложено рассматривать исходный олигомер и образующийся полимер как две динамические системы, в которых протекают сложные химические и физические процессы конформационного перехода макромолекул из стационарной изомерической структуры в топологическую структуру с повышенной энергетикой, определяющую их основные физико-механические и электрические свойства.

*Ключевые слова:* методы исследования, диэлектрическая спектроскопия, импеданс, кинетика полимеризации.

Термоотверждаемые клеевые и анаэробные герметизирующие композиции на основе эпоксидных смол и диметакрилового эфира триэтиленгликоля применяются для склеивания и герметизации узких (до 0,5 мм) зазоров между двумя металлическими поверхностями. Напрямую исследовать свойства смолы и образующегося полимера, а также кинетику его формирования в заданных условиях классическими – оптическими и калориметрическими – методами невозможно. Представляло интерес на примере систем: а) эпоксидная смола ЭД-20 + инициатор термopolyмеризации (1, 2, 3, 6 – тетрагидро – 3 – метилфталиевый ангидрид) и б) диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) + инициатор анаэробной полимеризации (гидроперекись кумила), – апробировать модифицированный нами метод диэлектрической спектроскопии.

Исходная эпоксидная смола ЭД-20, олигомер ТГМ-3 и полимеры, формируемые в ходе их отверждения, содержат в своей структуре гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, эпоксидные, диметакрилатные функциональные группы, обладающие собственным дипольным моментом. При такой структуре наблюдается зависимость дипольно-групповой, сегментарной и общей подвижности молекул в жидкой олигомерной композиции и в конечном полимере от температуры и интенсивности внешнего электрического поля [1, 2].

Это позволяет использовать методы дипольной релаксационной спектрометрии (диэлектрической спектроскопии) для изучения их свойств и кинетики отверждения [3, 4]. Количественно подвижность дипольных групп во внешнем переменном электрическом поле характеризуется величиной комплексной диэлектрической проницаемости и тангенсом угла диэлектрических потерь [1–4]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon'', \quad (1)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'. \quad (2)$$

Зависимость величины  $\varepsilon^*$  от частоты описывается эмпирическим уравнением [2]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^{-\beta}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость;  $\tau$  – время релаксации;  $\omega$  – круговая частота;  $\alpha$  – характеризует ширину области дисперсии;  $\beta$  – характеризует асимметрию дисперсионной кривой.

Таким образом, анализ зависимостей составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  от частоты переменного тока позволит изучить свойства полимера, а анализ изменения этих же величин (при фиксированной частоте) во времени – изучить кинетику полимеризации (кинетику фазового перехода олигомера из жидкого в твердое состояние).

Для реализации такого метода исследований нами была разработана установка, принципиальная конструкция которой описана в [5], включающая управляющую ЭВМ с аналого-цифровым преобразователем, генератор переменного тока и согласующий усилительно-измерительный блок. В ходе измерений при каждой задаваемой частоте переменного тока фиксировались величины активной ( $\operatorname{Re}$ ) и реактивной ( $\operatorname{Im}$ ) составляющих импеданса цепи, состоящей из двух металлических пластин площадью  $4 \text{ см}^2$  каждая, разделенных слоем (1 мм) исходной жидкой композиции или, после отверждения, полимером (плоский конденсатор, заполненный смолой или полимером). Для исключения влияния переменного тока на изучаемый объект, амплитуда сигнала, подаваемого на исследуемую цепь, не превышала 5 мВ. Измерения проводились в диапазоне частот от 1 Гц до 20 кГц. Величины активной  $\varepsilon'$  и реактивной  $\varepsilon''$  составляющих комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались для случая плоского конденсатора по формулам:

$$\varepsilon' = 1/\omega \cdot C_0 \cdot \operatorname{Re} \cdot (1 + \operatorname{tg}^2 \delta), \quad (4)$$

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg}^2 \delta / \omega \cdot C_0 \cdot \operatorname{Im} \cdot (1 + \operatorname{tg}^2 \delta), \quad (5)$$

где  $C_0 = \varepsilon_0 \cdot S/d$ ;  $\operatorname{tg}\delta = \operatorname{Im}/\operatorname{Re}$ ;  $\omega = 2\pi \cdot f$ ,  $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  (Ф/м);  $d$  – толщина слоя композиции или полимера (м);  $\operatorname{Re}$  – величина активной составляющей импеданса (Ом);  $\operatorname{Im}$  – величина реактивной составляющей импеданса (Ом),  $f$  – частота переменного тока (Гц),  $S$  – площадь слоя композиции или полимера ( $\text{м}^2$ ).

Если исходить из формулы  $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{Im}/\operatorname{Re}$ , т.е.  $\varepsilon'' = \operatorname{Im} \cdot \operatorname{const}$  и  $\varepsilon' = \operatorname{Re} \cdot \operatorname{const}$ , то можно было ожидать одинаковый внешний вид зависимостей  $\varepsilon''$  и  $\operatorname{Im}$ , а также  $\varepsilon'$  и  $\operatorname{Re}$  от частоты. Однако поскольку импеданс геометрического вакуумного конденсатора, относительно которого рассчитывается диэлектрическая проницаемость, зависит от частоты (т.е.  $\operatorname{const} = f(\omega)$ ), качественный вид этих зависимостей различен.

На зависимостях  $\varepsilon'' = f(\lg \omega)$  (или  $\varepsilon'' = f(\omega^{-1/2})$ ) (рис. 1 и рис. 2), при переходе от высоких частот к низким, можно выделить плато, соответствующее процессу  $\alpha$  – релаксации, экстремум, связанный с нормальной релаксационной модой, и область роста диэлектрической проницаемости, связанной с проводимостью полимера. Активная составляющая диэлектрической проницаемости нелинейно растет с уменьшением частоты переменного тока. Такой характер изменения  $\varepsilon''$  и  $\varepsilon'$  от частоты наблюдается и для других мономеров и полимеров.

На зависимостях  $\operatorname{Re}$ ,  $\operatorname{Im} = f(\lg \omega)$  (или  $\operatorname{Re}$ ,  $\operatorname{Im} = f(\omega^{-1/2})$ ) (рис. 3 и рис. 4) эти процессы выглядят иначе. С уменьшением частоты наблюдается два экстремума, соответствующие процессам  $\alpha$  – релаксации и нормальной релаксационной моде, а области проводимости полимера соответствует плато. Активная составляющая импеданса сначала возрастает с уменьшением частоты переменного тока, а затем выходит на некоторое предельное значение.

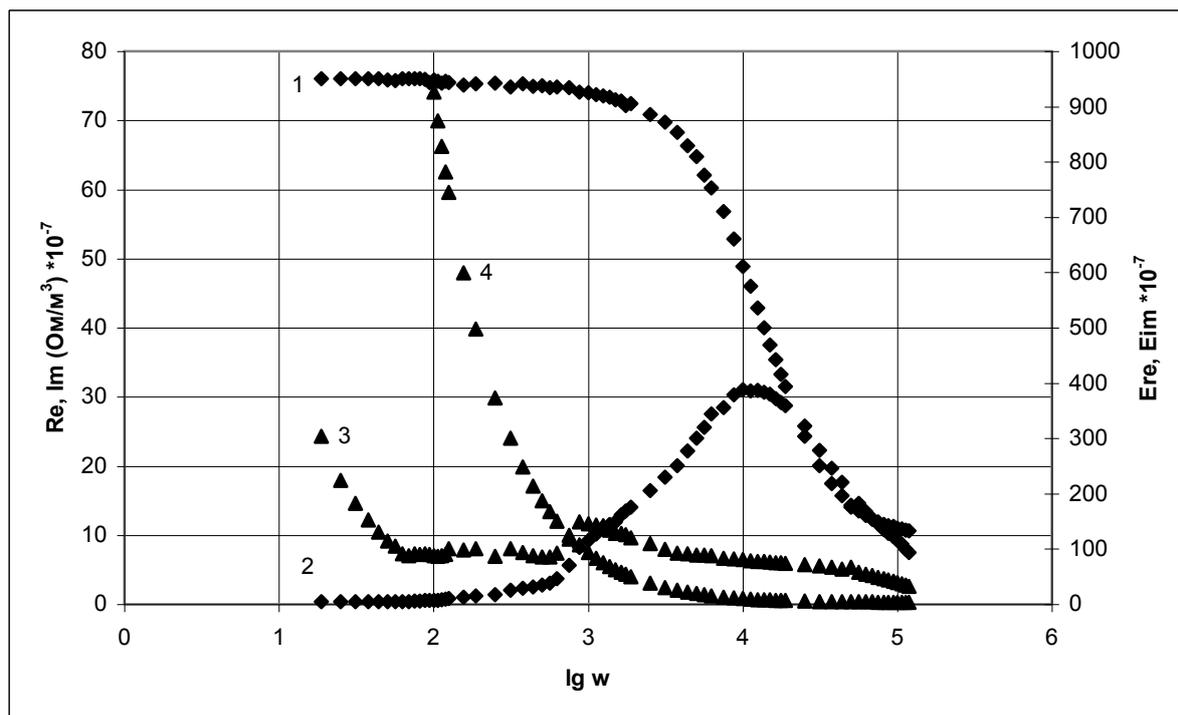
Анализ хода зависимостей активной и реактивной составляющих импеданса в координатах  $\operatorname{Im} = f(\operatorname{Re})$  и  $Y_{\operatorname{Im}} = f(Y_{\operatorname{Re}})$  (по методике [6]) показал, что эквивалентная электрическая цепь исследуемой системы не может быть адекватно описана электрической схемой, состоящей из ограниченного числа соединенных между собой сопротивлений и конденсаторов.

Однако она хорошо описывается схемой:  $-G_1 - G_2-$ , где  $G_1$  – частотно зависимый элемент Геришера [7], связанный с  $\alpha$  – релаксацией, а  $G_2$  – частотно зависимый элемент Геришера, связанный с нормальной релаксационной модой.

Эти частотно зависимые элементы эквивалентной электрической схемы, по-видимому, связаны с переходами макромолекул полимера из одного состояния в другое и, очевидно, могут быть описаны соответствующими химическими реакциями:



где  $A$  – исходный конформер;  $B^{\delta\pm}$  – промежуточный конформер или комплекс, обладающий повышенным зарядом (определяет проводимость вещества в целом);  $C$  – новый конформер.



**Рис. 1.** Зависимость составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) и импеданса ( $Re$ ,  $Im$ ) смолы ЭД-20 от  $\lg \omega$ :  
1(♦) –  $Re$ ; 2(♦) –  $Im$ ; 3(▲) –  $E_{im}(\epsilon'')$ ; 4(▲) –  $E_{re}(\epsilon')$

Величина равновесной объемной концентрации промежуточного конформера, участвующего в  $\alpha$  – релаксационном процессе, рассчитанная из зависимости  $Re, Im = f(\omega^{-1/2})$  по методике, описанной в [7] (для степени ионизации 1 и при коэффициенте диффузии  $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ), зависит от температуры (рис. 5) и увеличивается с её ростом.

Величина произведения  $C \cdot D^{-1/2}$  для метакрилатного полимера, также рассчитанная из зависимости  $Re, Im = f(\omega^{-1/2})$  по методике, описанной в [7], равная  $1,44 \cdot 10^{-21} \text{ моль}/\text{м}^3$ , тоже показывает, что эти химические реакции связаны с процессами в твердой фазе.

Анализ изменения величин  $|Z|$ ,  $|\epsilon^*|$  и  $\text{tg} \delta$  изучаемых композиций в зазоре между металлическими пластинами во время отверждения при разных температурах в случае эпоксидной системы и при комнатной температуре для анаэробной композиции показал, что они изменяются синхронно-фазовым превращением и описывают кинетику процесса отверждения. При этом величина диапазона изменений этих параметров существенно зависит от частоты переменного тока и максимальна при измерении импеданса и  $\text{tg} \delta$  на частоте 1 кГц, а при измерении диэлектрической проницаемости на частоте 50 Гц (в области соответствующих экстремумов на этих зависимостях). Следует отметить, что в процессе отверждения величина импеданса изменилась более чем в сто раз, а величины  $\text{tg} \delta$  и  $\epsilon^*$  в десять раз при переходе систем из жидкого состояния в твердое (рис. 6 и рис. 7).

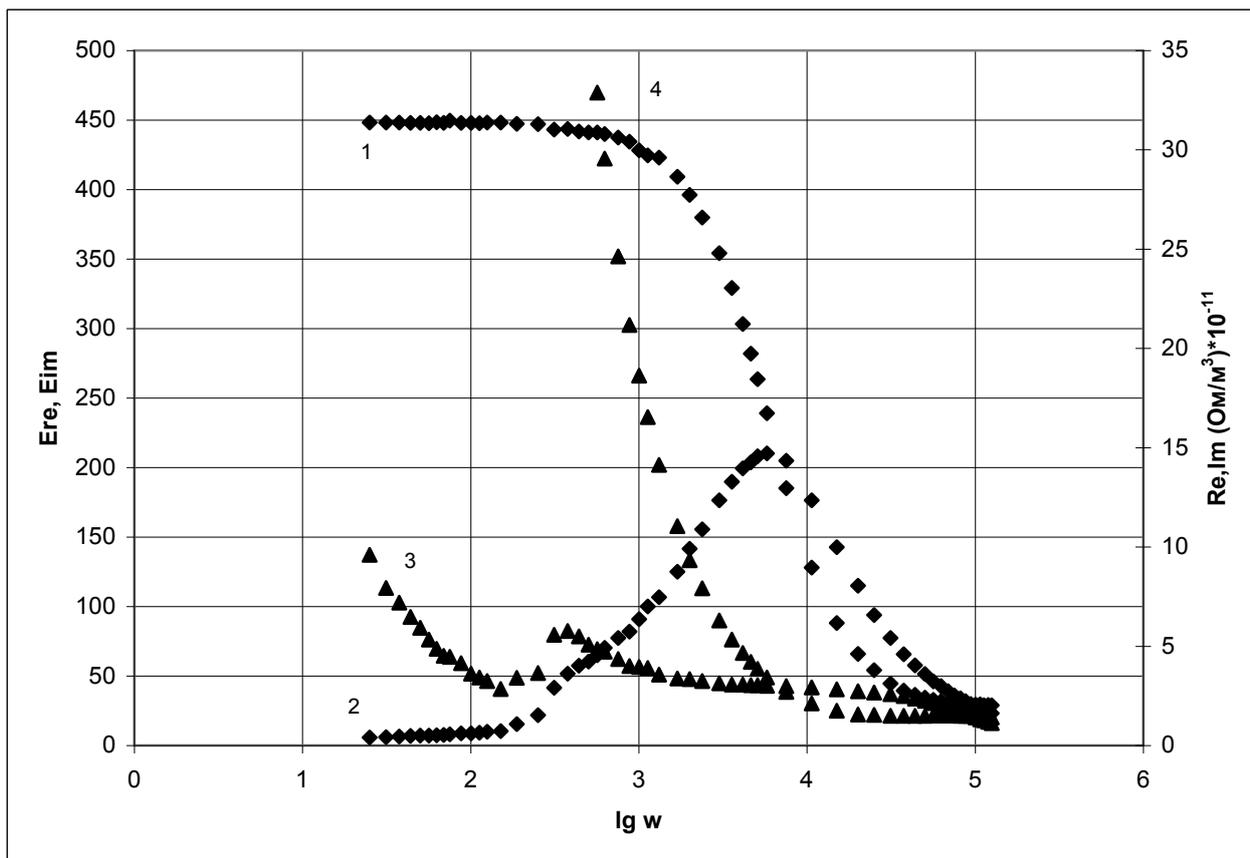


Рис. 2. Зависимость составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) и составляющих импеданса ( $Re$ ,  $Im$ ) полимера на основе ТГМ-3 от  $lg \omega$ :  
 1( $\diamond$ ) –  $Re$ ; 2( $\diamond$ ) –  $Im$ ; 3( $\blacktriangle$ ) –  $E_{im}(\epsilon'')$ ; 4( $\blacktriangle$ ) –  $E_{re}(\epsilon')$

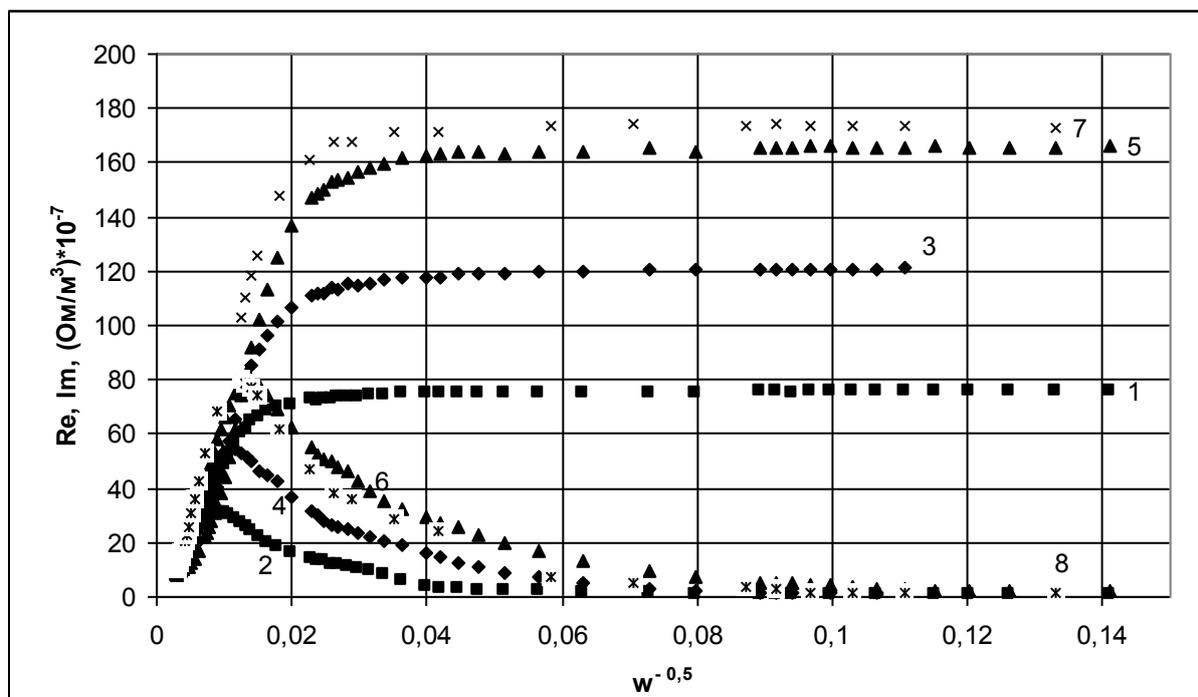


Рис. 3. Зависимость составляющих импеданса ( $Re$ ,  $Im$ ) смолы ЭД-20 и полимера от  $\omega^{-0,5}$ :  
 1( $\blacksquare$ ) –  $Re$  120°C; 2( $\blacksquare$ ) –  $Im$  120°C; 3( $\blacklozenge$ ) –  $Re$  80°C; 4( $\blacklozenge$ ) –  $Im$  80°C; 5( $\blacktriangle$ ) –  $Re$  40°C;  
 6( $\blacktriangle$ ) –  $Im$  40°C; 7( $\times$ ) –  $Re$  полимер; 8( $\times$ ) –  $Im$  полимер

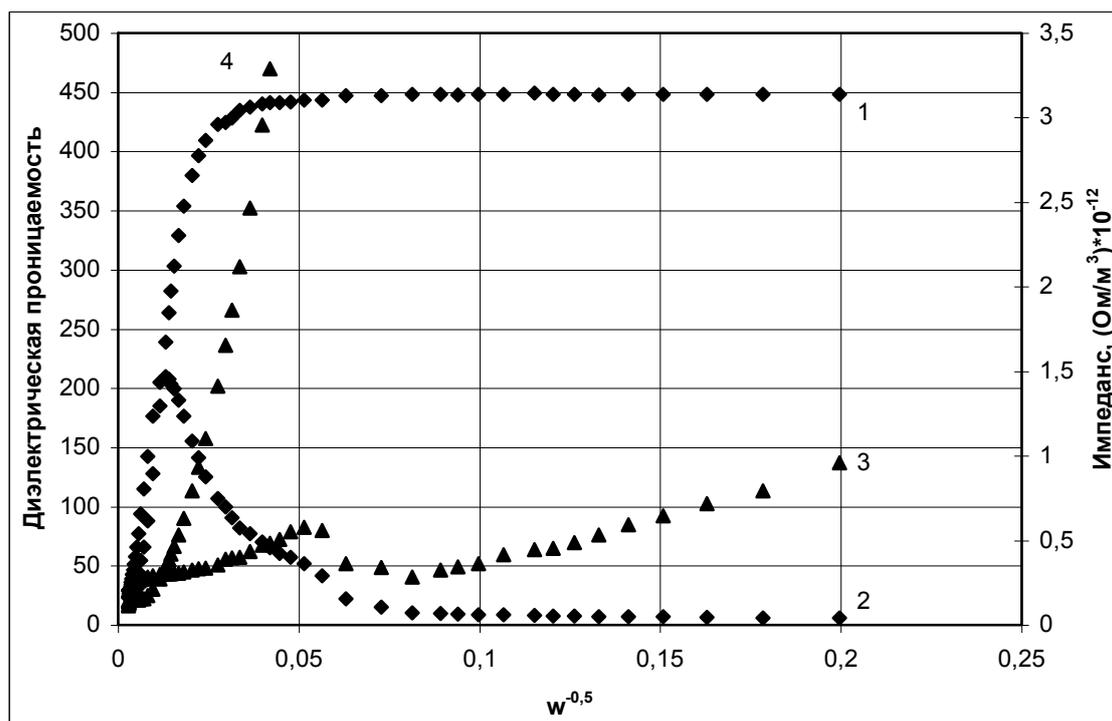


Рис. 4. Зависимость составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) и составляющих импеданса ( $Re$ ,  $Im$ ) полимера на основе ТГМ-3 от  $\omega^{-0,5}$ :  
 1( $\diamond$ ) –  $Re$ ; 2( $\diamond$ ) –  $Im$ ; 3( $\blacktriangle$ ) –  $E_{im}(\epsilon'')$ ; 4( $\blacktriangle$ ) –  $E_{re}(\epsilon')$

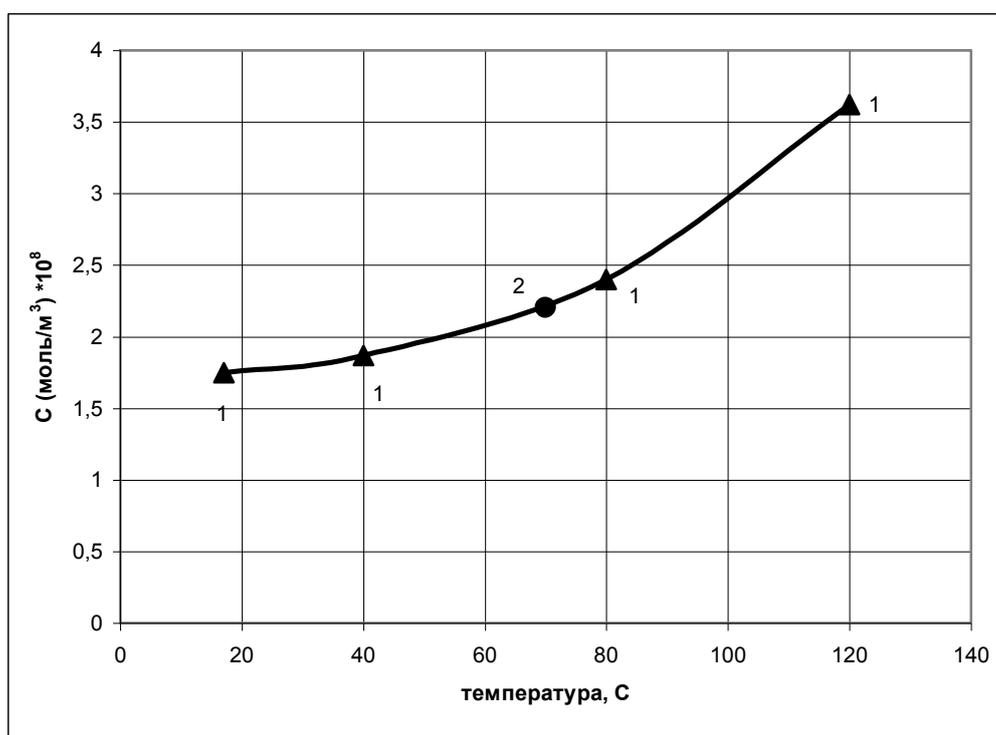


Рис. 5. Равновесная концентрация промежуточного конформера в смоле ЭД-20 (1( $\blacktriangle$ )) и в полимере (2( $\bullet$ ))

При построении графика зависимости степени конверсии ( $\alpha$ ) жидкой олигомерной фракции от времени полимеризации ( $t$ ) мы исходили из предположения, что в начальный момент времени исследуемая композиция – жидкость ( $\alpha = 0\%$ ), а по окончании – твердый полимер ( $\alpha = 100\%$ ).

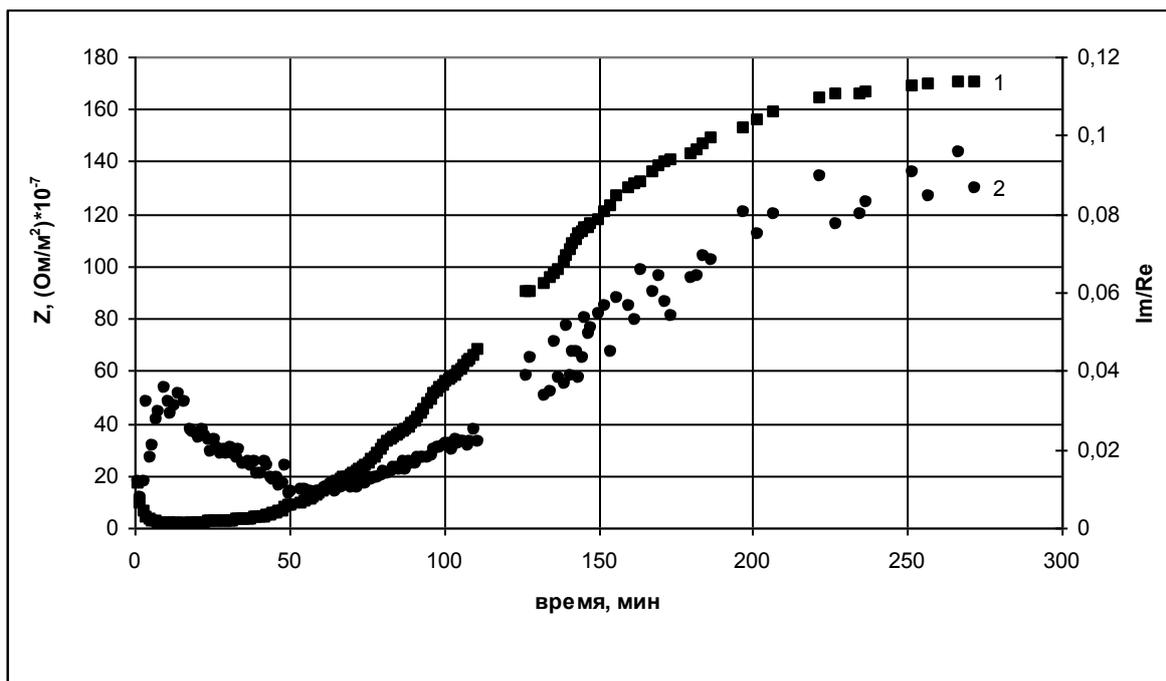


Рис. 6. Зависимость импеданса ( $Z$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta = \text{Im}/\text{Re}$ ) от времени полимеризации эпоксидной композиции на частоте 50 Гц при температуре  $80^\circ\text{C}$ :  
1(■) –  $Z$ ; 2(●) –  $\text{Im}/\text{Re}$

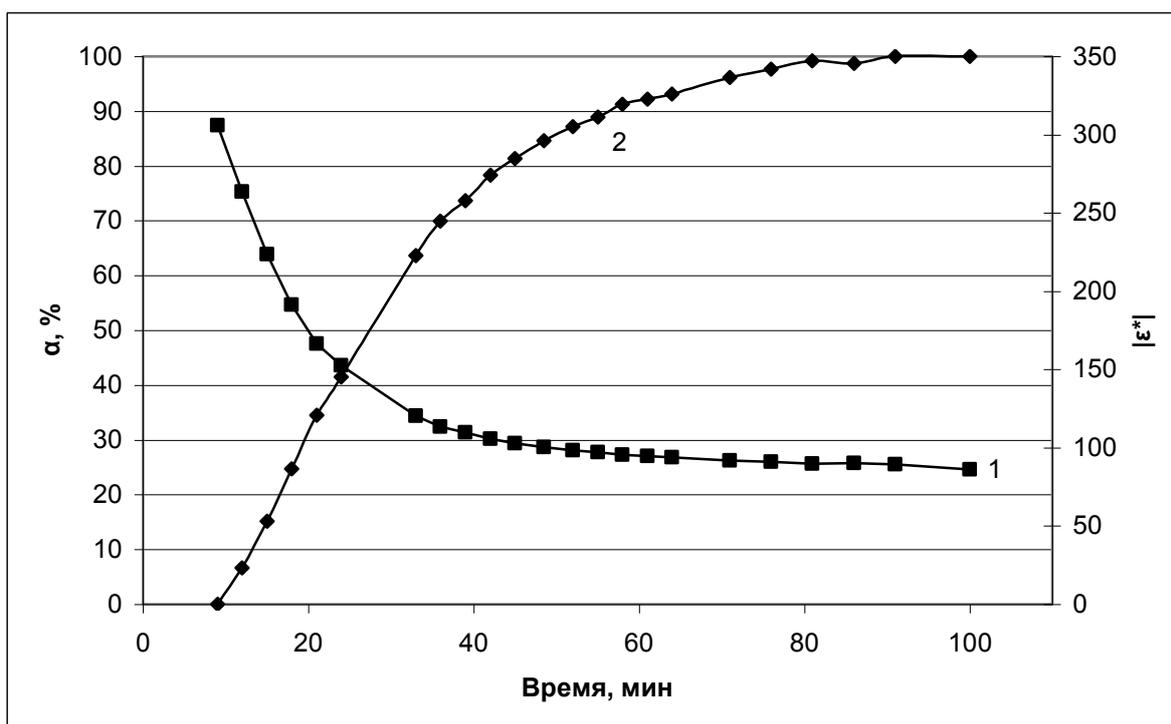


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости ( $I - |\epsilon^*|$ ) и степени конверсии (2 -  $\alpha$ ) анаэробной композиции от времени полимеризации на частоте 1кГц

После помещения эпоксидной композиции в термостат сначала наблюдается рост  $\text{tg}\delta$  (первые 10 минут), по-видимому, связанный с разогревом и связанными с ним конформационными процессами, приводящими к изменению вязкости. Далее величина  $\text{tg}\delta$  начинает уменьшаться в течение 50 минут, в результате образования фрагментов химических узлов пространственной сетки по конденсационному механизму до гелеобразования:

