

SOBOLEV Alexander Evgenievich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia; Associate Professor of the Department of Chemistry, Tver State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, 4, Sovetskaya Str., 170000, Tver.

MEDENKOV Vyacheslav Dmitrievich – Undergraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE

Gortsevich S.L., Pichugina A.I., Sobolev A.E., Medenkov V.D. Investigation of the kinetics of copper dissolution by the photometric method with bis(cyclohexanone)oxalyl dihydrazone in the formation of multi-ligand complexes // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 4 (24), pp. 75–80.

УДК 544.773.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

А.И. Пичугина, Н.Ю. Старовойтова, М.В. Оспенников
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Пичугина А.И., Старовойтова Н.Ю.,
Оспенников М.В., 2024

Аннотация. Проведено исследование процессов отверждения предускоренной ненасыщенной полиэфирной смолы методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Получено оптимальное соотношение компонентов для достижения максимальной прочности полимера и минимальной эмиссии вредного стирола в окружающую среду.

Ключевые слова: ненасыщенная полиэфирная смола, степень отверждения, перекись метилэтилкетона, ИК-Фурье-спектроскопия.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-80-85

ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств непредельных полиэфирных смол имеет большое значение для промышленности. Знание аналитических зависимостей некоторых характеристик, изучаемых в этой работе, позволит производить материалы с лучшими свойствами.

В настоящей работе рассматриваются композиции на основе полиэфирной смолы СПЭФ-ST-10 (RTM), различающиеся по составу в плане влияния количества отвердителя

на их конечные свойства. Были проведены испытания смешения связующего на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и детальное исследование его отверждения методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

В работе использовалась смола СПЭФ-ST-10 (RTM) производителя «ПластПолиэфир». Это смола полиэфирная ненасыщенная предускоренная, имеющая низкую эмиссию стирола, отличную пропитывающую способность, индикатор отверждения. Она характеризуется быстрой полимеризацией при относительно большом времени гелеобразования.

В качестве отвердителя применяли перекись метилэтилкетона (ПМЭК) марки Butanox M-50 от производителя Nouryon Chemicals B.V.

Образцы смолы исследуемой марки СПЭФ-ST-10 (RTM) получали путем взвешивания на аналитических весах с разным содержанием отвердителя ПМЭК (0,7; 1,0; 1,4; 1,8 %) и тщательно перемешивали. Далее композицию заливали в форму до определенной толщины.

В исследовании использовалась приставка МНПВО36 горизонтального типа для ИК-Фурье-спектрометра ФСМ-2201. Работа приставки основана на применении метода МНПВО. Пробоподготовка не требуется: исследуемый образец достаточно поместить в ванночку, дно которой образовано призмой МНПВО. Полимерные образцы механически прижимают к поверхности призмы с помощью специального прижима.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Реакция отверждения ненасыщенных полиэфирных смол представляет собой радикальную сополимеризацию растворителя (каковым одновременно является мономер) с реакционноспособными двойными связями олигомерного полиэфира.

После добавления 1–4 % пероксидного инициатора начинается радикальная сополимеризация между виниловым мономером (стиролом) и полиненасыщенной макромолекулой. На бывших двойных связях от двух до трех звеньев стирола образуют связи с соседними макромолекулами, после чего запускается процесс сшивания (рис. 1). Следовательно, при увеличении количества отвердителя число связей $C=C$ должно пропорционально уменьшаться. На рис. 2 представлены спектры анализируемой смолы с варьируемым количеством отвердителя.

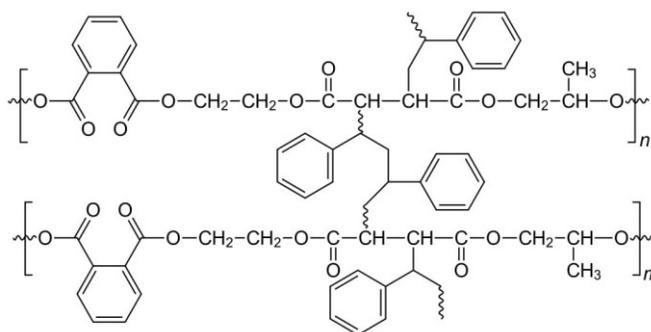


Рис. 1. Сшивание ненасыщенной полиэфирной смолы

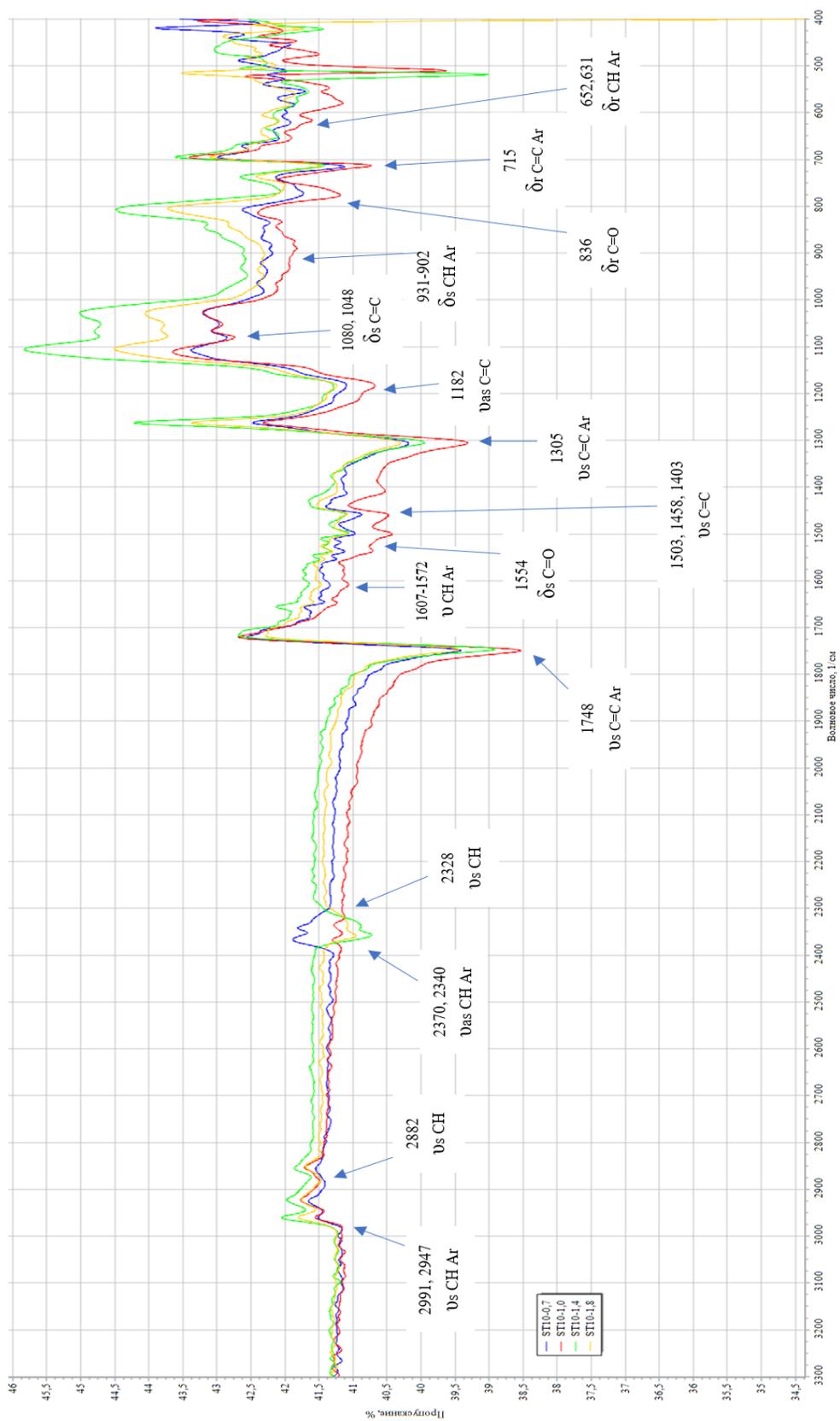


Рис. 2. Сравнение спектров смолы СПЭФ-СТ-10 (RTM) с изменяемым количеством отвердителя (0,7; 1,0; 1,4; 1,8 %)

Анализируемый диапазон можно ограничить областью $3\ 300\ \text{см}^{-1}$. Отсутствие интенсивности пиков поглощения в диапазоне $3\ 000\text{--}3\ 300\ \text{см}^{-1}$ связано с отсутствием гидроксильных групп в исследуемом образце.

Области $2\ 991, 2\ 947\ \text{см}^{-1}$ относятся к С-Н-симметричным валентным колебаниям ароматических групп $\nu_{s(\text{CH})_{\text{Ar}}}$, что подтверждается дублирующими асимметричными валентными колебаниями $\nu_{as(\text{CH})_{\text{Ar}}}$ и деформационными колебаниями в областях интенсивности $2\ 370, 2\ 340\ \text{см}^{-1}$ (обертонными) соответственно.

Кроме того, наблюдаются множественные валентные колебания С-Н-ароматического ряда в областях $1\ 607, 1\ 586, 1\ 572\ \text{см}^{-1}$, подтверждающиеся наличием плоских деформационных ножничных колебаний в области «отпечатков пальцев» $931\text{--}902\ \text{см}^{-1}$ и неплоскостных деформационных маятниковых колебаний в областях $652, 631\ \text{см}^{-1}$.

Ярко выраженная отличительная полоса валентных колебаний $\nu_{sv(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}}$ находится в областях $1\ 748, 1\ 305\ \text{см}^{-1}$ и охватывает область «отпечатков пальцев», а также деформационные колебания $715\ \text{см}^{-1}$.

Интенсивные валентные колебания С-Н алифатических групп наблюдаются в областях $2\ 882, 2\ 328\ \text{см}^{-1}$.

Наличие связей С=С алифатических групп определяют валентные колебания в областях $1\ 503, 1\ 458, 1\ 403\ \text{см}^{-1}$, а также деформационные плоскостные ножничные колебания в областях $1\ 182, 1\ 080, 1\ 048\ \text{см}^{-1}$.

Незначительные по интенсивности деформационные ножничные колебания в области $1\ 554\ \text{см}^{-1}$ доказывают присутствие связей С=О в области «отпечатков пальцев» и наличие маятниковых колебаний – $836\ \text{см}^{-1}$.

Наличие отчетливых пиков в областях $767\ \text{см}^{-1}$ и $715\ \text{см}^{-1}$ свидетельствует об ортоналожении карбоксильных групп в ароматическом кольце.

Интенсивность сигналов по мере увеличения содержания отвердителя возрастает лишь до определенного момента. При добавлении 1,4 % отвердителя интенсивность в некоторых случаях перестает меняться или снижается (см. рис. 2). Конверсия процесса отверждения хорошо видна на участке $1\ 748\ \text{см}^{-1}$. В этой области наблюдается снижение интенсивности связей С=С по мере увеличения количества добавляемого отвердителя (рис. 3).

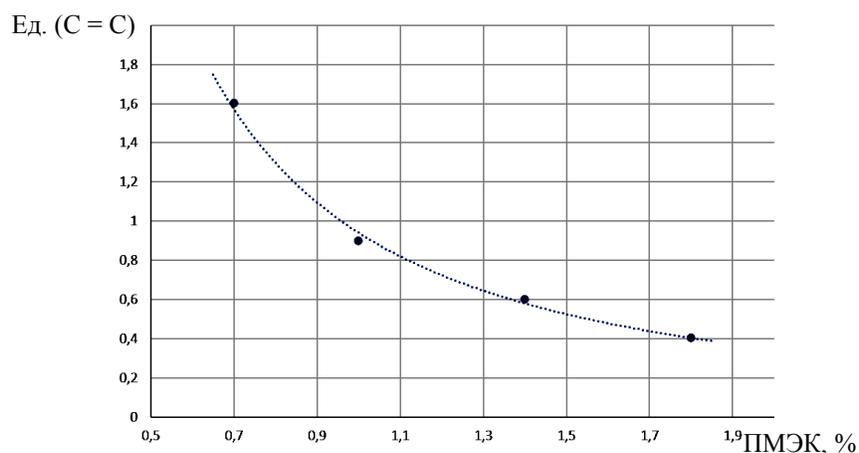


Рис. 3. Зависимость содержания связей С=С алифатических групп от количества отвердителя

Данная связь обусловлена нагревом в процессе отверждения. Так, в определенный момент температура смеси достигает температуры кипения отвердителя (стирола), в результате чего он испаряется, не успевая прореагировать с реакционными центрами.

На рис. 4 показано изменение содержания связей $C=C$ ароматических групп под влиянием отвердителя. При добавлении 1,4 % отвердителя дальнейшее увеличение его концентрации отрицательно влияет на процесс, так как не все реакционные центры ароматических групп успевают сшиться.

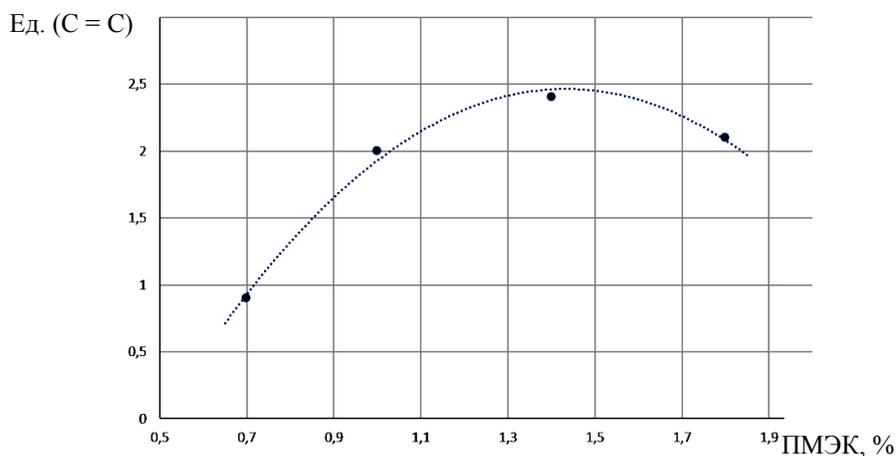


Рис. 4. Зависимость содержания связей $C=C$ ароматических групп от количества отвердителя

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из получившихся спектров следует, что оптимальное количество отвердителя соответствует 1,4 %. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к хрупкости сшитого полимера и высокой эмиссии вредного стирола в окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шимкин А.А., Гребенева Т.А., Меркулова Ю.И. Определение степени отверждения термореактивных связующих методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. № 83 (8). С. 27–32.
2. ГОСТ Р 57941-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ. М.: Стандартинформ, 2017. 27 с.
3. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
4. Романова Н.В., Шафигуллин Л.Н., Гумеров И.Ф., Гумеров М.И. Анализ полимерных композиционных материалов. Набережные Челны: НЧИ КФУ, 2017. 30 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

СТАРОВОЙТОВА Наталья Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru
ОСПЕННИКОВ Матвей Владимирович – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Пичугина А.И., Старовойтова Н.Ю., Оспенников М.В. Исследование процессов отверждения неперелых полиэфирных смол методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 4 (24). С. 80–85.

INVESTIGATION OF THE CURING PROCESSES OF UNSATURATED POLYESTER RESINS BY THE METHOD OF MULTIPLE DISTURBED TOTAL INTERNAL REFLECTION

A.I. Pichugina, N.Yu. Starovoitova, M.V. Ospennikov
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. A study of the curing processes of a pre-accelerated, unsaturated polyester resin by the method of IR-Fourier spectroscopy using the prefix of multiple disturbed total internal reflection was carried out. The optimal ratio of components has been obtained to achieve maximum polymer strength and minimum emission of harmful styrene into the environment.

Keywords: unsaturated polyester resin, degree of curing, methyl ethyl ketone peroxide, Fourier infrared spectroscopy.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

STAROVOITOVA Natalia Yurievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

OSPENNIKOV Matvey Vladimirovich – Undergraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE

Pichugina A.I., Starovoitova N.Yu., Ospennikov M.V. Investigation of the curing processes of unsaturated polyester resins by the method of multiple disturbed total internal reflection // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 4 (24), pp. 80–85.