

К. А. Терещенко, Н. В. Улитин, Т. Р. Д ебердеев

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ РЕЖИМА ПЕРЕРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: реокинетика, эпоксидная смола, триэтиленetetраамин, гелеобразование, математическое моделирование, концепция блоков связей.

Создана и экспериментально подтверждена математическая модель отверждения эпоксидиановых смол шестифункциональным аминным отвердителем. В качестве модельных систем были выбраны смеси смол марок ЭД-20, ЭД-16, DER330 с триэтиленetetрамином. При параметрической идентификации модели, базирующейся на концепции блоков связей определены константы скорости поликонденсации эпоксидных групп с первичным и вторичным водородами аминного отвердителя.

Keywords: reokinetic, epoxy resin, triethylenetetramine, gelation, mathematical modeling, bond blocks concept.

Mathematical model of gelation epoxy resins and six functional amine curing agent established and experimentally confirmed. Mixture of epoxy resin brands ED-20, ED-16, DER330 with triethylenetetramine selected as model systems. Constants of curing rate of epoxy groups with primary and secondary hydrogen amine curing agent identified with parameter identification model based on the concept of bond blocks.

Введение

Освоенные в 1960-х годах, эпоксидные смолы (ЭС) применяются в таких высокотехнологических отраслях производства, как электромашиностроение, радиотехника, судостроение, машиностроение, автомобилестроение, авиа- и ракетостроение, что объясняется удачным сочетанием физических, механических, диэлектрических и химических свойств [1].

Совокупный мировой выпуск этих олигомеров на данный момент, по разным оценкам, составляет от 1,4 до 1,7 млн. т/год. Ведущими производителями этих продуктов являются компании Dow Chemical (США), Hexion (Международный концерн), Россия же, к сожалению, утратила завоёванные позиции на рынке этих материалов, не создав ни одной выпускаемой в промышленном масштабе новой марки ЭС после распада СССР. По ориентировочным данным, Россия ежегодно импортирует 25 - 30 тыс.т. базовых ЭС. Многочисленные отечественные потребители вынуждены применять зарубежные аналоги отечественных смол. Поэтому создание в России нового производства ЭС на современном научно-техническом уровне является актуальной задачей. Сложностью на пути её решения является отсутствие научно-технической базы [2].

Не менее важной является проблема производства качественных изделий из ЭС. При этом большое значение имеет режим переработки композитов на основе эпоксидных матриц, который влияет на время гелеобразования, а значит, определяет время формирования изделий. Аналитически рассчитать время гелеобразования позволяет математическая модель, описывающая кинетику химических процессов при отверждении эпоксидных (композиционных материалов) КМ, ММР и реокинетические свойства смеси. Основу модели могут составить любые из известных ранее

подходов к описанию кинетики поликонденсации: кинетический, статистический подходы и концепция блоков связей.

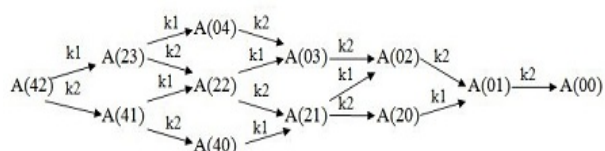
В рамках исследований решались две основные задачи:

1) разработка и экспериментальное подтверждение математической модели поликонденсации эпоксидиановых смол аминным отвердителем (на примере шестифункционального триэтиленetetрамина);

2) разработка метода оценки времени формирования эпоксидных композиционных материалов любых составов, при любых температурах.

В настоящее время хорошо известно, что реологические свойства полимеров зависят от их молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени разветвленности молекул. Поэтому установление взаимосвязей между молекулярными характеристиками и реологическими свойствами важно не только для синтеза, но и для переработки полимеров, т.к. вязкость является важным технологическим параметром. Основными факторами, определяющими вязкость полимеров, являются молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Вязкость определяется совокупными затратами на перемещение всех сегментов макромолекулы и поэтому зависит от их числа, т.е. от молекулярной массы полимера. Молекулярная масса наряду с природой и структурой полимера является одним из основных факторов, определяющих его физические свойства, следовательно, возможности его практического использования. Молекулярно-массовые характеристики обуславливают необычные и ценные свойства полимеров [3],[4].

Поэтому, очевидно, что для расчёта реокинетических свойств эпоксидных КМ необходимо получить сведения об ММР в процессе поликонденсации. Сведения об ММР, в свою



где $A(m,n)$ – молекула триэтилентетрамина, имеющая m первичных и n вторичных реакционноспособных атомов водорода, $m \in \{4, 2, 0\}$, $n \in \{4, 3, 2, 1, 0\}$.

Расчет по данной модели осуществляется в три этапа:

1. Расчет концентрации непрореагировавших эпоксидных групп и концентраций узлов различной функциональности ведется путем численного решения системы уравнений вида для различных времен с шагом Δt .

$$\frac{dA(i, j)}{dt} = (i + 2)k_1BA(i + 2, j - 1) +$$

$$+(j + 1)k_2A(i, j + 1)B - (ik_1 + jk_2)A(i, j)B$$

где $A(m,n)$ – доля молекул триэтилентетрамина, имеющая m первичных и n вторичных реакционноспособных атомов водорода, $m \in \{4, 2, 0\}$, $n \in \{4, 3, 2, 1, 0\}$.

B – доля непрореагировавших эпоксидных групп. Вычисляется как:

$$B = B_0 - \sum (3 - 0.5i - 0.5j)A(i, j),$$

где варьируются $i \in \{4, 2, 0\}$, $j \in \{4, 3, 2, 1, 0\}$ с учетом всех возможных их сочетаний.

k_1 и k_2 – эффективные константы скорости реакции эпоксидных групп с первичным и вторичным водородом амина соответственно.

Начальные условия $B_0 = 0,75$; $A(m,n) = 0$ за исключением $A(4,2) = 0,25$.

Численное решение системы уравнений кинетики для отверждения эпоксидаиновой смолы ЭД-20 триэтилентетрамином показано на рис. 2.

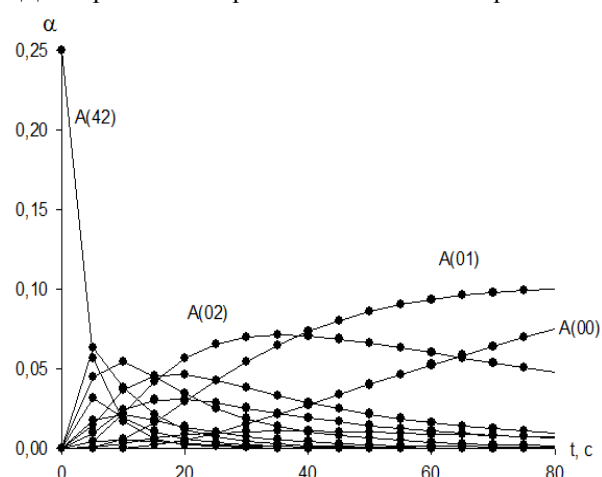


Рис. 2 - Кинетика отверждения смолы ЭД-20 с шестифункциональным отвердителем ТЭТА при температуре 20°C

При этом сама система кинетических уравнений выглядит следующим образом:

$$\frac{dA(42)}{dt} = -(4k_1 + 2k_2)BA(42)$$

$$\frac{dA(41)}{dt} = 2k_2BA(42) - (4k_1 + k_2)A(41)B$$

$$\frac{dA(40)}{dt} = k_2BA(41) - 4k_1A(40)B$$

$$\frac{dA(23)}{dt} = 4k_1BA(42) - (2k_1 + 3k_2)A(23)B$$

$$\frac{dA(22)}{dt} = 4k_1BA(41) + 3k_2A(23)B - 2(k_1 + k_2)A(22)B$$

$$\frac{dA(21)}{dt} = 2k_2BA(22) + 4k_1A(40)B - 2(k_1 + k_2)A(21)B$$

$$\frac{dA(20)}{dt} = k_2BA(21) - 2k_1A(20)B$$

$$\frac{dA(04)}{dt} = 2k_1BA(23) - 4k_2A(04)B$$

$$\frac{dA(03)}{dt} = 4k_2BA(04) + 2k_1A(22)B - 3k_2A(02)B$$

$$\frac{dA(02)}{dt} = 3k_2BA(03) + 2k_1A(21)B - 2k_2A(02)B$$

$$\frac{dA(01)}{dt} = 2k_2BA(02) + 2k_1A(20)B - k_2A(01)B$$

$$\frac{dA(00)}{dt} = k_2A(01)B$$

$$B = B_0 - 0 \cdot A(42) - 0.5A(41) - A(40) - 0.5A(23) - A(22) - 1.5A(21) -$$

$$-2A(20) - A(04) - 1.5A(03) - 2A(02) - 2.5A(01) - 3A(00)$$

2. Расчет ММР смеси на основе данных о концентрациях узлов сетки различной функциональности $A(m,n)$

Концентрацию макромолекул или их фрагментов определенного типа можно рассчитать, зная концентрацию более мелких фрагментов цепи. При этом процесс сборки макромолекулы из элементарных фрагментов можно представить как ветвящийся процесс. Расчет ММР ведется последовательным итерационным применением оператора ветвления к матрице вероятностей существования фрагментов молекул $V(r,n)$, где r – количество еще растущих ответвлений, n – размер макромолекулы (число молекул эпоксидной смолы в ее составе). Введём обозначения:

$$A_{0,1} = A(42) + A(41) + A(23)$$

$$A_2 = A(22) + A(40) + A(04)$$

$$A_3 = A(03) + A(21)$$

$$A_4 = A(02) + A(20)$$

$$A_5 = A(01)$$

$$A_6 = A(00)$$

$$\Sigma = A_{0,1} + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6$$

Тогда процесс построения макромолекулы будет происходить посредством применения оператора ветвления, описанного в табл. 2.

Суть преобразования заключается в следующем: каждый ненулевой элемент последовательно помножается на P_i и суммируется в ячейку относительные координаты которой указаны на рис. 3. Цепь считается оконченной, (каждая эпоксидная группа получила в пару водород амина) когда она находится в строке с $r = 0$. Когда

перебираются возможности существования всех молекул длиной от 1 до N(предварительно задаётся), вычисляется вероятность существования всех молекул больше N по формуле:

$$P_{N,\infty} = 1 - \sum_{i=1}^N P_i$$

Таблица 2 - Формализация механизма построения макромолекулы для расчёта при помощи ЭВМ (оператор ветвления)

Присоединяемые эпексидные молекулы	Вероятность события	Изменение параметров цепи
0	$P_0 = \frac{1}{\Sigma} (A_{0,1} + \frac{2}{3} A_2 + \frac{1}{2} A_3 + \frac{1}{3} A_4 + \frac{1}{6} A_5)$	$n = n$ $r = r - 1$
1	$P_1 = \frac{1}{3} A_2 / \Sigma$	$n = n + 1$ $r = r$
2	$P_2 = \frac{1}{2} A_3 / \Sigma$	$n = n + 2$ $r = r + 1$
3	$P_3 = \frac{2}{3} A_4 / \Sigma$	$n = n + 3$ $r = r + 2$
4	$P_4 = \frac{5}{6} A_5 / \Sigma$	$n = n + 4$ $r = r + 3$
5	$P_5 = A_6 / \Sigma$	$n = n + 5$ $r = r + 4$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	...
r = 0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
1	P ₀	0	0	0	0	0	0	0	...
2	0	P ₁	0	0	0	0	0	0	...
3	0	0	P ₂	0	0	0	0	0	...
4	0	0	0	P ₃	0	0	0	0	...
5	0	0	0	0	P ₄	0	0	0	...
6	0	0	0	0	0	P ₅	0	0	...
7	0	0	0	0	0	0	0	0	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Рис. 3 - Матрица вероятностей существования молекул V(r,n) (начальные условия)

Таким образом подсчитывается погрешность расчёта.

С другой стороны вероятность существования молекул определённой длины при большом количестве молекул равна доле молекул данной длины в смеси. Значит, первая строка матрицы после завершения всех преобразований является MMP системы.

3. Расчет вязкости смеси с известным MMP

Вязкость композиций рассчитывалась, исходя из логарифмического правила смеси и зависимости вязкости олигомеров от молекулярной массы:

$$Lg \eta = \sum_i \phi_i Lg \eta_i$$

$$\eta_i \sim M_i,$$

где η – вязкость всей смеси, η_i – вязкость компоненты смеси, а именно молекул, содержащих i эпоксициановых звеньев, M_i – молекулярные массы компонент, ϕ_i – массовая доля компонент.

Экспериментальная часть

Для экспериментального подтверждения модели кинетики отверждения использовался реокинетический метод, поскольку он позволяет непосредственно связать макрокинетическое описание реакции с важным для практических применений изменением физико-механического свойства реакционной системы, такого как вязкость. Реологический метод также позволяет достаточно просто определять положение точки гелеобразования по изменению вязкости системы (рис.4).

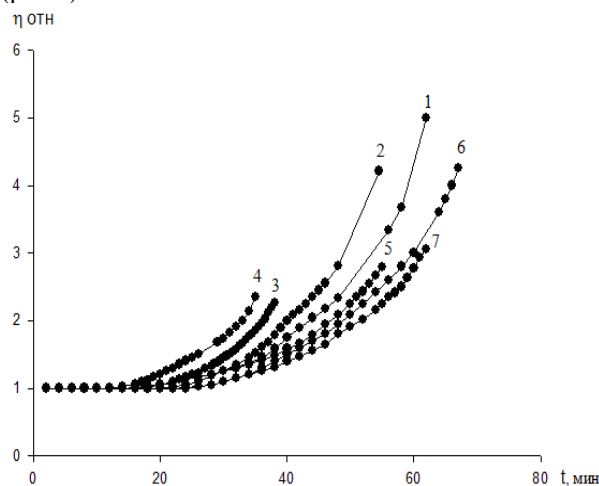


Рис. 4 - Экспериментальные реокинетические кривые смесей ЭС с ТЭТА при 20°C. 1- ЭД-20, 2 – ЭД-20 + ЭД-16 (10 масс. %), 3 – ЭД-20 + ЭД-16 (20 масс. %), 4 – ЭД-20 + ЭД-16 (30 масс. %), 5 – ЭД-20 + DER-330 (10 масс. %), 6 – ЭД-20 + DER-330 (20 масс. %), 6 – ЭД-20 + DER-330 (30 масс. %)

Проведена параметрическая идентификация модели (рис.5), в рамках которой установлены температурные зависимости констант отверждения смесей смол марок ЭД-16, ЭД-20, DER330 триэтилентетрамином. Модель показала свою адекватность при оценке реологических свойств смеси и расчете времени гелеобразования.

Применение данной модели расчёта реокинетических свойств позволит избежать дорогостоящих и длительных экспериментов, и развить методологию оптимального подбора состава реакционной смеси и управления синтезом ЭС для достижения требуемых свойств материала, что

обеспечит необходимую научно-техническую основу будущих производств.

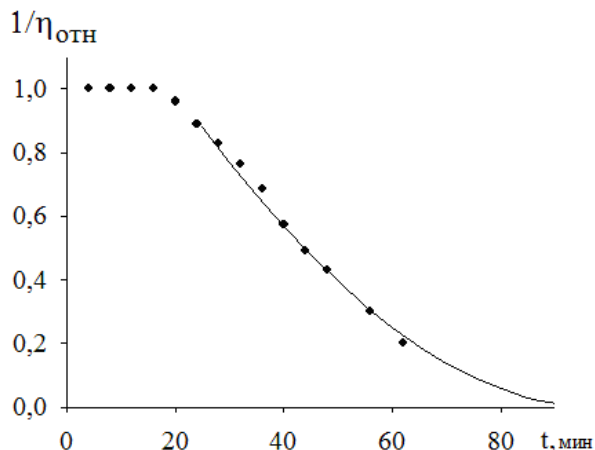


Рис. 5 - Сравнение экспериментальных и расчетных кривых отверждения смолы ЭД-20 при температуре 20°C ($\eta_{\text{отн}}$ – отношение вязкости в данный момент к начальной, точки – эксперимент, линия – расчет)

Закключение

Разработанная и экспериментально апробированная модель отверждения триэтилентетраамином эпоксидов ЭД-16, ЭД-20, DER-330 позволяет адекватно оценивать реологическое поведение и время гелеобразования данных композиций, что создаёт возможность точного расчета времени гелеобразования. Точный расчет точки гелеобразования важен для

определения такого технологического показателя, как время формования изделия, что придает высокую практическую значимость полученным результатам. Несмотря на большое количество учтенных параметров, модель, основанная на концепции блоков связей с учетом смены реакционной способности функциональных групп и формирования надмолекулярных образований в ходе процесса отверждения, обладает достаточной простотой и может быть обобщена на другой тип связующего и отвердителя.

Литература

1. В.Г. Хозин, *Усиление эпоксидных полимеров*, Казань: Дом печати, 2004, 446 с.
2. А.Д. Еселев, В.А. Бобылев, *Лакокрасочная Промышленность*, 9, 12-16 (2009).
3. Л.Б. Кандырин, *Реологические свойства полимеров и композитов на их основе: в 2 ч. Ч. 2*, М.:МИТХТ, 2005, 56 с.
4. Л.Б. Кандырин, *Реологические свойства полимеров и композитов на их основе: в 2 ч. Ч. 1*, М.:МИТХТ, 2005, 56 с.
5. Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак, *Успехи химии* 79, 10, 1001-1021 (2010).
6. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca Cornell Univ. Press, 1953, 115 с.
7. С.И. Кучанов, *Методы кинетических расчётов в химии полимеров*, М.: Химия, 1978, 79 с.
8. А.Ф. Николаев, *Синтетические полимеры и пластические массы на их основе*, М.: Химия, 1966, 567 с.