

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 формования изделий. Аналитически рассчитать время гелеобразования позволяет математическая модель, описывающая кинетику химических процессов при отверждении эпоксиаминных (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 триэтилентетрамина); 2) разработка метода оценки времени формования эпоксиаминных 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 свойствами, 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 очередь, возможно получить с помощью математической модели, описывающей кинетику процесса. В основу математической модели по ряду причин была положена концепция блоков связей [5]. Это связано с тем, что статистический подход не способен учесть эффекта замещения, что приводит к ошибке при наличии данного эффекта в кинетике отверждения[6]. Кинетический подход осложнён необходимостью решения бесконечной системы дифференциальных уравнений[7].

Комбинированный подход основанный на концепции блоков связей позволяет избежать данных недостатков. Он лёг в основу математического алгоритма расчёта вязкости и времени гелеобразования эпоксидных смол, разработанного в данной работе. Объекты и методы исследований Моделирование кинетики отверждения проводилось для наиболее распространённого аминного типа отвердителя, взятого в стехиометрическом соотношении с смесью эпоксидных олигомеров. Изменение этого соотношения приведет к тому, что останутся вакантные атомы кислорода или водорода в зависимости от отклонения в ту или иную сторону. В итоге смола будет обладать меньшей прочностью из-за неполного образования пространственных связей. В качестве отвердителя ЭО в данной работе использовался триэтилентетрамин (ТЭТА) со структурной формулой:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  ТЭТА - прозрачная жидкость желтоватого цвета. Молекулярная масса – 146; содержание азота 38%; плотность при 20°C 995 кг /м<sup>3</sup>. (фирма Dow Chemical) В качестве модельных систем были выбраны смеси смол ЭД-20, ЭД-16, DER330, состоящих из молекул вида с n изменяющимся в пределах от 1 до 8. Эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) – прозрачная вязкая жидкость светло-желтого цвета с эпоксидным числом 20-22,5 %, молекулярная масса 350-600, плотность при 200C – 1150кг/м<sup>3</sup>, растворяется в бензоле толуоле, ксилоле, кетонах, простых и сложных эфирах, хлорированных углеводородах; ограниченно растворяется в спиртах; не растворяется в воде, бензине, алифатических углеводородах. Вязкость при 250C 12-25 Па·с. Эпоксидиановая смола марки ЭД-16 (ГОСТ 10587-84) – труднорастекающаяся жидкость светло-коричневого цвета с эпоксидным числом 16-18 %. Молекулярная масса 480-540. Вязкость при 200C 3000-5000 Па·с. Смола способна длительное время сохраняться без изменения показателя вязкости. Эпоксидиановая смола марки DER-330 – прозрачная бесцветная вязкая жидкость с эпоксидным числом 22,1-23,6 %, молекулярная масса 330-350, растворяется в бензоле толуоле, ксилоле, кетонах, простых и сложных эфирах, хлорированных углеводородах; ограниченно растворяется в спиртах; не

растворяется в воде, бензине, алифатических углеводородах. Вязкость при 200С 7-10 Па·с. Таблица 1 - Молекулярно массовое распределение смол ЭД-20, ЭД-16, DER330 Марка смолы n/мол. масса DER330 ЭД-20 ЭД-16 Массовая доля молекул длины n в смеси

|       |        |        |        |       |        |        |        |       |        |        |        |        |   |        |        |        |   |   |        |        |   |   |        |        |   |   |        |        |   |   |        |
|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|---|--------|--------|--------|---|---|--------|--------|---|---|--------|--------|---|---|--------|--------|---|---|--------|
| 1/340 | 0,9191 | 0,8100 | 0,4251 | 2/624 | 0,0759 | 0,1620 | 0,2959 | 3/908 | 0,0047 | 0,0243 | 0,1544 | 4/1192 | 0 | 0,0032 | 0,0717 | 5/1476 | 0 | 0 | 0,0312 | 6/1760 | 0 | 0 | 0,0130 | 7/2044 | 0 | 0 | 0,0053 | 7/2044 | 0 | 0 | 0,0021 |
|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|---|--------|--------|--------|---|---|--------|--------|---|---|--------|--------|---|---|--------|--------|---|---|--------|

Математическое моделирование реокинетики  
Процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами происходит по следующему механизму [8]: Рис. 1 - Механизм отверждение эпоксидиановой смолы аминным отвердителем Отверждение аминами идет в результате взаимодействия эпоксидных групп с водородом амина. После того, как прореагируют почти все первичные аминогруппы, в 2 раза более активные, чем вторичные, идет реакция эпоксидов со вторым протоном аминогрупп — образуется трифункциональный узел (центр - атом азота), т.е. сшивание двух молекул эпоксидной смолы. Для описанной выше реакции кинетическая схема будет выглядеть следующим образом: где  $A(m,n)$  – молекула триэтилентетрамина, имеющая  $m$  первичных и  $n$  вторичных реакционноспособных атомов водорода,  $m\{4, 2, 0\}$ ,  $n\{4, 3, 2, 1, 0\}$ . 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  $\Delta t$ . где  $A(m,n)$  – доля молекул триэтилентетрамина, имеющая  $m$  первичных и  $n$  вторичных реакционноспособных атомов водорода,  $m\{4, 2, 0\}$ ,  $n\{4, 3, 2, 1, 0\}$ .  $B$  – доля непрореагировавших эпоксидных групп. Вычисляется как: , где варьируются  $i\{4, 2, 0\}$ ,  $j\{4, 3, 2, 1, 0\}$  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 эпоксидиановой смолы ЭД-20 триэтилентетраамином показано на рис. 2. Рис. 2 - Кинетика отверждения смолы ЭД-20 с шестифункциональным отвердителем ТЭТА при температуре 20°С При этом сама система кинетических уравнений выглядит следующим образом: 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: 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: Таблица 2 - Формализация механизма построения макромолекулы для расчёта при помощи ЭВМ (оператор ветвления) Присоединяемые эпоксидные молекулы Вероятность события Изменение параметров цепи

|     | 0   | 1   | 2   | 3   | 4     | 5   | n   | 1   | 2   | 3   | 4   |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5   | 6   | 7   | 8   | ... | r = 0 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| ... | 1   | P0  | 0   | 0   | 0     | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 2   | 0   | P1  | 0   | 0   | 0     | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 3   | 0   | 0   | P2  | 0   | 0     | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 4   | 0   | 0   | 0   | P3  | 0     | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | P4    | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 6   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | P5  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 7   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0   | P6  | 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 ММР системы. 3. Расчет вязкости смеси с известным ММР Вязкость композиций рассчитывалась, исходя из логарифмического правила смеси и зависимости вязкости олигомеров от молекулярной массы: , где  $\eta$  – вязкость всей смеси,  $\eta_i$  – вязкость компоненты смеси, а именно молекул, содержащих  $i$  эпоксидиановых звеньев,  $M_i$  – молекулярные массы компонент,  $\phi_i$  – 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 триэтилентетраамином. 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 ( $\eta/\eta_0$  – отношение вязкости в данный момент к начальной, точки – эксперимент, линия – расчет) Заключение 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.