

Введение На кинетику отверждения системы диэпоксид+диамин (ДЭ+ДА) на начальных стадиях процесса влияют химическая природа компонентов системы и размеры их молекул, определяющие вязкость и др. свойства системы. Для системы ДЭ+диметилбензиламин характерно отсутствие образования микрогелей. Сравнение результатов моделирования отверждения системы ДЭ+ДА методами теории разветвления и Монте-Карло (методики изложены в [1] и [2]) показало [3] хорошую сходимость результатов, полученных обоими методами (, доля растворимой фракции, подвешенных групп и упруго-эффективных цепей от , плотность сшивок от , изменение числа моно-, ди-, три- и тетрафункциональных узлов от и др.). На начальных стадиях реакции фенилглицидиловый эфир+оксиамин заметный вклад в её кинетику вносят НО-группы (водородные связи, ассоциация, комплексообразование) [4]. Процесс случайной ступенчатой полимеризации трифункционального мономера с нахождением гель-точки, средне-массовой степени полимеризации до и выше гель-точки и др. рассмотрен в [5]. Разработан метод построения атомистической модели трёхмерных эпоксиполимеров с определением упругих констант системы и плотности [6]. Кинетика построения гиперразветвлённых макромолекул моделированием процесса методом МК представлена в [7]. Для реакции ДЭ с дициандиамином выведено уравнение первого порядка с автоускорением вида (1) где ($T=423\text{K}$) и $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ($T=433\text{ K}$), энергия активации [8]. В [9] разработана диффузионная модификация эпоксиполимеров. Моделируя [10] изменение фазовых переходов в процессе отверждения ДЭ установили, что с ростом реакционной способности реагентов скорость разделения фаз увеличивается, а затем падает. Образование структуры эпоксиполимеров имитировали методами МК и молекулярной динамики в рамках атомистического подхода [11]. Изменение термодинамических и структурных свойств в процессе отверждения ДЭ имитировали с использованием молекулярной динамики [12]. ИК-методом получили кинетические кривые для системы ДЭ+ДЭ и проанализировали с использованием фрактального анализа и теории перколяции (, где - фрактальная размерность и $= 1,5; 1,8; 2,1$ и др.) [13]. В ряде работ разработан фрактальный анализ структурообразования трёхмерных эпоксидных полимеров с выявлением локального порядка в кластерах, фрактальных параметров, изменения молекулярных и др. параметров в ходе отверждения ДЭ, функциональности кластеров, иерархии структур и др. [14]. Авторы [15] для системы ДЭ+этилендиамин использовали уравнение (2) и нашли и . Особенности (высокая зависимость структурообразования от условий отверждения и др.) кинетики отверждения системы ДЭ+дициандиамида ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N}$) представлены в [16]. Как показано в [17], кинетические кривые отверждения системы ДЭ+ДА в адиабатических условиях описываются уравнением (3) В работах [18-22] исследовали кинетику отверждения ДЭ диаминами с участием реакций $\text{Э}+\text{NH}_2$, $\text{Э}+\text{NH}$, $\text{Э}+\text{HO}$ в адиабатическом режиме и

режиме распространения фронта реакции и выявили переход от послойного отверждения в объёмное, условия оптимизации режима отверждения ДЭ и монолитизации полимеризата, особенности кинетики и механизма реакций, что следствием кинетической неоднородности процесса может быть молекулярная неоднородность в реакционной системе; представлены уравнения (реакция $\text{Э} + \text{NH}_2$), (комплекс $\text{Э}(\text{OH}) + \text{NH}_2$) и др. В обзоре [23] по связующим рассмотрены структура и свойства трёхмерных полимеров на их основе, топологическая структура (циклы, число сшивок, локальный избыток функциональных групп, концевые группы), морфология структуры и др. Моделируя на квадратной решётке автокаталитические реакции эпоксидов при варьируемой подвижности шаров получили кинетические кривые [21]. Используя безрешёточную перколяционную модель в кубическом ящике нашли положение геля-точки, критические экспоненты и др. в разных условиях [24]. В отличие от многочисленных опубликованных работ по моделированию кинетики полимеризации полифункциональных мономеров и олигомеров [5-10, 25, 26], в нашей работе была поставлена задача разработать статистическую модель, позволяющую выявить особенности кинетики и структурообразования в отверждающейся системе ДЭ+ДА в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ). Нами создана подобная модель с использованием метода Монте-Карло. [27]. Экспериментальная часть В настоящей работе был выбран режим стохастического поступления реагентов в реакционную систему, т. е. без выполнения условия выполнимости эквимольного соотношения реагентов. Функциональность f диэпоксидной молекулы, функциональность молекулы ДА. На простой кубической решётке 103 стохастическим способом размещали молекулу ДА (она занимала два ребра (три узла)). Затем случайным образом выбирали функциональный узел в этой молекуле ДА и реализовывали реакцию $\text{ДЭ} + \text{RNH}_2 \rightarrow$ (молекула ДЭ поступала в систему из междоузлий). Построение молекулы ДЭ (2 ребра (три узла)) на решётке также осуществляли стохастическим способом. Случайным образом выбираем узел с NH_2 -группой, с NH -группой или с эпокси-группой и осуществляем реакцию (пусть выпал узел с эпокси-группой) этой эпокси-группы с амино-группой, которая принадлежит новой молекуле ДА, поступившей из междоузлия (реакция $\text{Э} + \text{NH}_2 \rightarrow$). После реализации этой реакции на решётке имеем: 0 эпокси-групп, 2 NH_2 -группы, 2 NH -группы, 2 HO -группы (возникли в ходе реакции $\text{ДЭ} + \text{ДА} \rightarrow$). Ввиду отсутствия эпокси-групп на следующем акте реакции происходит детерминистский выбор одной из 4х амино-групп и реализуется реакция с новой молекулой ДЭ. Дальнейший процесс отверждения ДЭ протекает по вышеописанной схеме. Обозначим группы символами $\text{Э} = \text{X}$, $\text{NH}_2 = \text{Y}$, $\text{NH} = \text{Z}$, третичный $\text{N} = \text{N}$, $\text{HO} = \text{G}$. В реакционной системе протекают две реакции: со скоростью реакции (4) (4) со скоростью реакции (5). (5) Степень превращения определяется по X-группам как , по Y-группам , по Z-группам , где

индекс r_i относится к прореагировавшим группам, а индекс 0 к начальному состоянию групп. Перепишем уравнения (4) и (5) к виду: , , (6) (7) (8) здесь указывает степень превращения по X-группам, вступившим в реакцию с NH_2 -группами, а - по X-группам, вступившим в реакцию с NH -группами. Вероятность p_i протекания i -той реакции равна , (9) где . Общая вероятность (10) Тип элементарной реакции находили из условия . (11) Время ожидания конкретной реакции: , (12) здесь и - случайные числа, равномерно распределенные в интервале $[0;1]$. Общее время полимеризации (t) определялось суммой времен ожидания всех реакций (t_i). Для привязки к временной шкале использовали , полагая её константой скорости реакции псевдопервого порядка. В процессе реализации численного эксперимента по отверждению ДЭ диаминами были взяты следующие значения кинетических констант скоростей реакций: При $k_1=5 \cdot 10^{-7}$ л/моль $\cdot$ с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-7}$; $1 \cdot 10^{-7}$; $0,2 \cdot 10^{-7}$ (л/моль $\cdot$ с); при $k_1=5 \cdot 10^{-6}$ л/моль $\cdot$ с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-6}$; $0,2 \cdot 10^{-6}$ (л/моль $\cdot$ с); при $k_1=5 \cdot 10^{-5}$ л/моль $\cdot$ с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $0,2 \cdot 10^{-5}$ (л/моль $\cdot$ с); при $k_1=5 \cdot 10^{-4}$ л/моль $\cdot$ с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $0,2 \cdot 10^{-4}$ (л/моль $\cdot$ с) Вариация значений констант скоростей реакций позволяет учесть влияние химической природы молекул реагентов и условий процесса (температура, давление и др.). Процесс продолжали до момента достижения предельных значений числа реакционных групп или невозможности встраивания в систему новых молекул. Средние значения параметров находили по 5000 параллельных опытов. Результаты и их обсуждение Были получены кинетические кривые , , при значениях констант скоростей реакций и , указанных выше [28]. В целях экономии места в качестве иллюстрации мы приводим кривые , , только для значений $k_1=5 \cdot 10^{-7}$, $k_2=0,2 \cdot 10^{-7}$ и $k_1=5 \cdot 10^{-4}$, $k_2=0,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль $\cdot$ с (рис. 1). Для кривых и характерен вид кривых, типичных для реакций n -го порядка, исключая участок кривых на конечных стадиях процесса отверждения ДЭ+ДА, на которых имеет место ускоренный расход эпокси- и NH_2 -групп из-за их повышенной локальной концентрации (рис. 1а, 1б). В работе [29] даны кинетические кривые при разных константах скоростей реакций и температурных режимах. На рис. 2 приведены рассчитанные нами кинетические кривые и экспериментальные кривые. Расчетные кривые на начальной стадии отверждения с точностью до 1% совпадают с экспериментальными. Кривые характеризуются S-образным видом, обусловленным более низкой реакционной способностью NH -групп и зависимостью их образования от реакции $X+Y$ для этого варианта (рис. 1в). Предельная степень превращения эпокси- и NH_2 -групп заметно превышает степень превращения NH -групп (табл.1). а б в Рис. 1 - Кинетические кривые отверждения ДЭ в присутствии диамина: а) зависимость глубины превращения эпокси-групп от времени реакции при $k_1 = 5 \cdot 10^{-7}$, $k_2 = 0,2 \cdot 10^{-7}$ (1) и $k_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ (2), л/моль $\cdot$ с; б) изменение глубины превращения NH_2 -групп от времени реакции при тех же значениях k_1 и k_2 ; в) изменение глубины превращения NH -групп от

времени реакции при тех же значениях k_1 и k_2 Рис. 2 - Сравнение расчетных и экспериментальных кинетических кривых отверждения ДЭ в присутствии диамина: (1) - при температуре 120С, (2) - при температуре 110С Величина α_{lim} при $k_1=k_2$ варьирует в пределах $0,76 \div 0,806$, β_{lim} - $0,88 \div 0,908$, γ_{lim} - $0,47 \div 0,575$. При $k_1 = 5k_2$ значение $\alpha_{lim} = 0,793 \div 0,866$, $\beta_{lim} = 0,873 \div 0,889$, $\gamma_{lim} = 0,347 \div 0,496$, а при $k_1 = 25k_2$ $\alpha_{lim} = 0,815 \div 0,845$, $\beta_{lim} = 0,913 \div 0,934$, $\gamma_{lim} = 0,305 \div 0,363$ (табл.1). С уменьшением реакционной способности NH-группы α_{lim} и β_{lim} проявляют тенденцию к росту, а γ_{lim} , как и ожидалось, к заметному понижению. Число узлов с третичным азотом также уменьшается, а число nOH (НО-групп) изменяется мало, т. к. имеет место компенсация в образовании НО-групп за счёт реакции $X + Y \rightarrow$. С уменьшением величины k_1 вышеописанные особенности проявляются незначительно (табл.1). Таблица 1 - Значения k_1 и k_2 и предельные значения P_n и других параметров k_1 , л/моль·с k_2 , л/моль·с P_n α β γ nOH nN куп $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$ 197 0,788 0,89 0,515 197 67 0,759 $5 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ 197 0,828 0,88 0,417 197 58 0,757 $5 \cdot 10^{-4}$ $0,2 \cdot 10^{-4}$ 199 0,836 0,92 0,336 199 50 0,75 $5 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$ 203 0,76 0,91 0,574 203 74 0,763 $5 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-5}$ 199 0,793 0,887 0,496 199 66 0,754 $5 \cdot 10^{-5}$ $0,2 \cdot 10^{-5}$ 198 0,815 0,934 0,356 198 52 0,755 $5 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ 200 0,76 0,907 0,575 200 73 0,761 $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-6}$ 194 0,847 0,89 0,347 194 50 0,75 $5 \cdot 10^{-6}$ $0,2 \cdot 10^{-6}$ 197 0,845 0,921 0,305 197 46 0,757 $5 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^{-7}$ 195 0,806 0,88 0,47 195 63 0,759 $5 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-7}$ 194 0,866 0,873 0,338 194 49 0,757 $5 \cdot 10^{-7}$ $0,2 \cdot 10^{-7}$ 199 0,829 0,913 0,363 199 53 0,75 nOH - число гидроксильных групп, nN - число азота, куп - коэффициент упаковки Таким образом, нами исследована кинетика процесса поликонденсации диэпоксидов с диаминами в рамках формирования ЕТСЭ, образующих наногели. Далее схема образования структуры тела полимеризата имеет вид: наногели ($\equiv$ ЕТСЭ) $\rightarrow$ микрогели $\rightarrow$ макротело образца-изделия. Численный эксперимент позволил выявить особенности кинетики отверждения системы ДЭ+ДА.