

УДК 544.43

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ «ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – ДИАМИНЫ»

© Н. В. Ухова^{1*}, А. В. Бодулев¹, Ю. М. Сивергин², С. М. Усманов¹¹Башкирский государственный университет, Бирский филиал
Россия, Республика Башкортостан, 452451 г. Бирск, ул. Интернациональная, 10.²Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семёнова
Россия, 119991 г. Москва, ул. Косыгина 4.

Тел.: +7 (34784) 4 04 55.

Email: uhovan@mail.ru

Методом Монте-Карло впервые исследован стохастический процесс кинетики отверждения диэпоксида диаминами, на решётке размером $10 \times 10 \times 10$. Разработанная модель позволяет отдельно следить за кинетикой изменения числа, а так же превращения эпокси-, NH_2 - и NH - и других групп.

Ключевые слова: единичный трехмерный структурный элемент (ЕТСЭ), метод Монте-Карло, поликонденсация эпоксидных соединений.

Введение

Одним из представителей поликонденсационноспособных соединений является класс эпоксидных соединений, широко используемых в качестве связующих для изготовления композиционных материалов, адгезивов, компонентов для лаковых составов и др., применяемых в радиоэлектронной, автомобильной и других отраслях народного хозяйства.

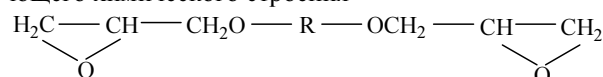
Эпоксидные соединения отверждаются с помощью отвердителей типа полиамины, ангидриды кислот, комплексными системами и др. В настоящей работе рассматривается вариант системы «диэпоксид + диамин» (ЭД+ДА), нашедший очень широкое практическое применение. Метод Монте-Карло был использован для изучения процесса отверждения ЭД+ДА [1–6], однако авторы этих работ изучали лишь типы, возникающих при этом, возможных структур.

В данной статье будем придерживаться следующей схемы структурообразования макротела трехмерного полимера (ТП): мономер → наногель → микрогель (множество наногелей) → макрогель ТП (множество микрогелей).

Экспериментальная часть

В статье представлены результаты моделирования методом Монте-Карло кинетики процесса отверждения ЭД в присутствии ДА. Принципиальное отличие данного подхода заключается в том, что с помощью численного эксперимента исследуется кинетика процесса ЭД+ДА в рамках формирования единичного трехмерного структурного элемента (ЕТСЭ). Для решения этой задачи была разработана модель МК ЕТСЭ-эпокси. В цитированных выше и других работах изучалась кинетика процесса в условиях множественного по объему протекания процесса отверждения. Если ЕТСЭ полагать нанореактором, то в противоположность этому, во всех известных работах изучали суммарный процесс во множестве ЕТСЭ.

Для моделирования были выбраны ДЭ следующего химического строения

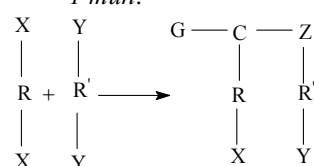


где R – алифатическая, ароматическая или иная группа, не содержащая функциональных групп.

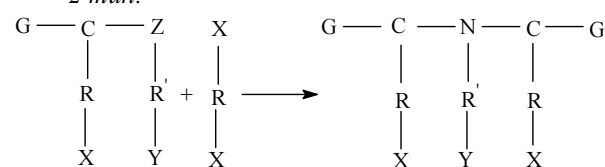
Отвердителями взяты диамины строения $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{R}' \text{---} \text{NH}_2$ с алифатическим, ароматическим или иным фрагментом R', не содержащим функциональных групп. Обозначим эпоксидную группу символом X, первичную аминогруппу символом Y, вторичную аминогруппу символом Z, третичную аминогруппу символом N, гидроксильную группу символом G.

В настоящей работе не учитывали реакцию этерификации X+G и реакции с участием N (случай каталитической полимеризации). Таким образом, в реакционной системе реализовывались реакции двух типов:

1 тип:



2 тип:



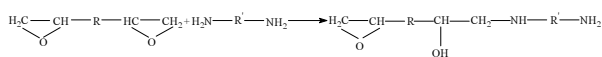
Для расчета скоростей V_1 и V_2 этих реакции использовались формулы:

$$V_1 = k_1 [X][Y], \quad (1)$$

$$V_2 = k_2 [X][Z], \quad (2)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей соответствующих реакций; [X], [Y] и [Z] – концентрации реагентов.

Для лучшего восприятия реакцию 1 типа запишем традиционным образом:



В данный момент реакции образовалась структурная единица, содержащая две группы X, одну группу Y, один N, две группы G. Параметры V_1 и V_2 , k_1 и k_2 есть скорости и константы скорости реакций первого и второго типов. Вероятность p_i протекания i -той реакции равна

$$p_i = V_i / V, \quad (3)$$

где $V = \sum V_i$, общая вероятность определяется как $P = \sum p_i$.

За степень полимеризации P_n эпоксиполимера приняли число образовавшихся связей C–N (если число прореагировавших X–групп обозначим x_{np} , а начальное число x_0 , то число непрореагировавших X–групп, т. е. подвешенных к сетке X–групп, будет $x_{ост} = x_0 - x_{np}$; $x_{np} = P_n$). Аналогично, начальное число Y–групп будет y_0 , прореагировавших – y_{np} , а остаточных – $y_{ост} = y_0 - y_{np}$; начальное число Z–групп будет $z_0 = y_{np}$, прореагировавших – z_{np} , а остаточное число $z_{ост} = z_0 - z_{np}$. Число образовавшихся HO–групп (G) равно $g = x_{np} = P_n$. Число образовавшихся N–групп n_N равно числу $z_{np} = n_N$.

Степень превращения α по X–группам равна

$$\alpha = x_{np} / x_0, \quad (4)$$

по первичным аминогруппам

$$\beta = y_{np} / y_0, \quad (5)$$

по вторичным аминогруппам

$$\gamma = z_{np} / z_0. \quad (6)$$

Начальные значения X– и Y–групп находили по числу попавших на решётку молекул X и Y, а число функциональных групп равно удвоенному числу молекул X и Y. Текущие значения в долях по группам $X = (1-\alpha)$, $Y = (1-\beta)$, $Z = (1-\gamma)$. Таким образом, уравнения для V , V_1 и V_2 перепишем в виде:

$$d\alpha/dt = k_1(1-\alpha)(1-\beta) + k_2(1-\alpha)(1-\gamma), \quad (7)$$

$$d\beta/dt = k_1(1-\alpha)(1-\beta), \quad (8)$$

$$d\gamma/dt = k_2(1-\alpha)(1-\gamma). \quad (9)$$

Уравнение (9) можно представить в виде:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\beta}{dt} - k_2(1-\alpha)(1-\gamma), \quad (10)$$

т.е. скорость образования Z–групп минус скорость их исчезновения, но в выбранном нами варианте справедливо уравнение (9).

Полученные численным экспериментом методом МК–ЕТСЭ–эпокси кинетические результаты в дальнейшем возможно обработать с использованием уравнений (7–9) и других преобразований.

Моделирование отверждения ДЭ проводили на кубической решётке размерности $10 \times 10 \times 10 = 10^3$. В начале моделирования на решётке располагали одну молекулу диамина, которая занимала три узла и два ребра. Эпоксимолекулы и остальные молекулы диамина находятся в междоузлиях. Повторное посещение занятых узлов было запрещено (учёт эффекта исключённого объёма). Расчёт процесса от-

верждения ДЭ на ЭВМ производили до достижения предельной степени превращения по функциональным группам в рамках формирования ЕТСЭ. Процесс отверждения ДЭ начинается случайным выбором Y–группы (в данном случае, одна из двух) и реализуется её конденсация с X–группой. Моделирование включало следующие элементы случайности: на каждом этапе реакции случайно выбиралось как направление реакции и направление построения молекулы, так и тип реакции конденсации. Тип элементарной реакции находили из условия

$$\sum_{i=1}^{k-1} p_i \leq \xi_1 \leq \sum_{i=1}^k p_i, \quad (11)$$

а время ожидания конкретной реакции из соотношения:

$$\tau_k = -\frac{\ln \xi_2}{V_0}, \quad (12)$$

здесь ξ_1 и ξ_2 – случайные числа, равномерно распределённые в интервале $[0;1]$. Общее время полимеризации ($t_{пол}$) определялось суммой времен ожидания всех реакций (τ_k). Для привязки к временной шкале использовали k_1 , полагая её константой скорости реакции псевдопервого порядка.

Расчетные параметры

В процессе реализации численного эксперимента по отверждению ДЭ диаминами были взяты следующие значения кинетических констант скоростей реакций:

k_1 , л/моль·с	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
k_2 , л/моль·с	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	$0.2 \cdot 10^{-7}$	$0.2 \cdot 10^{-6}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$

Вариация значений констант скоростей реакций позволяет учесть влияние химической природы молекул реагентов и условий реакций (температура, давление и др.).

В соответствии с представленной моделью трехмерной поликонденсации были рассчитаны следующие параметры процесса:

1. Степень полимеризации P_n (за степень полимеризации была принята степень превращения эпоксидных групп).
2. Число прореагировавших эпоксидных групп;
3. Число прореагировавших первичных аминогрупп;
4. Число прореагировавших вторичных аминогрупп;
5. Коэффициент упаковки – $k_{уп}$.

Результаты и их обсуждение

Имитацию процесса отверждения ДЭ в режиме стохастического поступления реагентов в реакционную зону проводили для решетки размерности $10 \times 10 \times 10$, число параллельных опытов (реализаций) 5000 и на рисунках представлены средние по 5000 опытов.

На рис. 1–3 представлены кинетические кривые изменения числа эпоксидных групп (P_n от t , рис. 1), первичных аминных (RNH_2) групп y_{np} (y_{np} от t , рис. 2) и вторичных аминных (R_2NH) групп (z_{np} от t , рис. 3) при константах скорости реакции $k_1=5k_2$.

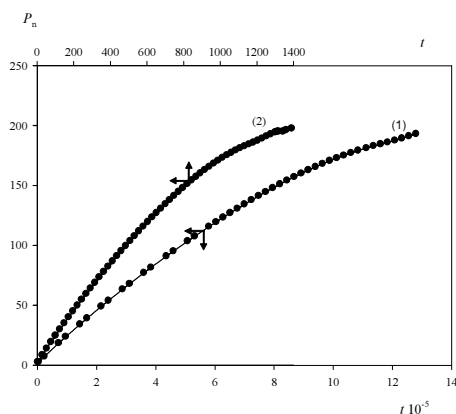


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации от времени, при $k_1=5 \cdot 10^{-7}$, $k_2=1 \cdot 10^{-7}$ (1) и $k_1=5 \cdot 10^{-4}$, $k_2=1 \cdot 10^{-4}$ (2), л/моль·с.

Также были получены аналогичные кинетические кривые при следующих отношениях констант скоростей реакций $k_1=k_2$ и $k_1=25k_2$. Из полученных зависимостей, видно, что чем выше величина k_1 , тем быстрее протекает реакция расхода ЭГ (рис. 1, табл. 1) и аминных групп, а предельные значения P_n , y_{np} и z_{np} изменяются мало (табл. 1).

При уменьшении значения k_2 положение $P_n(t)$ изменяется незначительно (рис. 1) вследствие компенсации уменьшения расхода R_2NH за счет дополнительного расхода RNH_2 -групп в условиях стохастического поступления реагентов в реакционную систему. Действительно, из зависимостей $y_{np}(t)$ (рис. 2) четко следует повышенный расход RNH_2 -групп, что компенсирует уменьшение поступления в реакционную зону R_2NH -групп из-за понижения

значения k_2 . Падение расхода R_2NH -групп в процессе очевидным образом подтверждают зависимости $z_{np}(t)$, причем, чем меньше величина k_2 , тем заметнее проявляется эта тенденция (рис. 3).

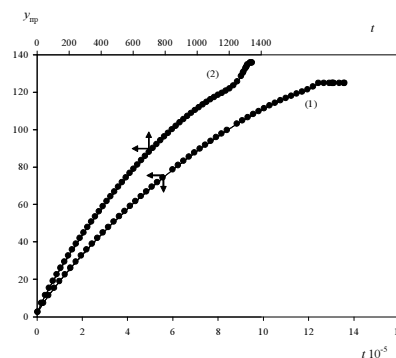


Рис. 2. Изменение числа Y-групп при $k_1=5 \cdot 10^{-7}$, $k_2=1 \cdot 10^{-7}$ (1) и $k_1=5 \cdot 10^{-4}$, $k_2=1 \cdot 10^{-4}$ (2), л/моль·с.

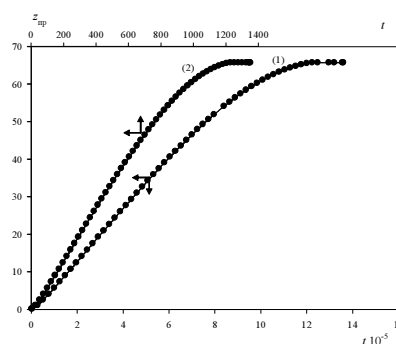


Рис. 3. Изменение числа Z-групп при $k_1=5 \cdot 10^{-7}$, $k_2=1 \cdot 10^{-7}$ (1) и $k_1=5 \cdot 10^{-4}$, $k_2=1 \cdot 10^{-4}$ (2), л/моль·с.

Из кривых (рис. 1–3) видно, что они имеют вид, типичный для реакции n -го порядка. Возникновение на кривых (например, рис. 2) всплесков в конце реакции обусловлено теми стерическими изменениями, которые имеют место в ходе формирования ЕТСЭ (повышенное число реакционных центров вместе контакта групп и детерминисткой направленностью реакции в этом случае).

Из вышесказанного следует, что преимуществом моделирования, представленного нами, явля-

Таблица 1

Значения k_1 , k_2 и предельные значения P_n и других параметров

k_1 , л/моль·с	k_2 , л/моль·с	P_n	$X_{ост}$	Y_{np}	$Y_{ост}$	Z_{np}	$Z_{ост}$	ОН	α	β	γ	K_{yn}
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	203	53	130	16	73	63	203	0.788	0.89	0.515	0.7591
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	203	64	129	13	74	55	203	0.760	0.908	0.574	0.7632
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	200	63	127	13	73	54	200	0.760	0.907	0.575	0.7611
$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	203	47	132	18	71	69	203	0.806	0.88	0.47	0.7587
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	203	41	139	19	64	81	203	0.828	0.88	0.417	0.7567
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	199	52	133	17	66	67	199	0.793	0.887	0.496	0.7541
$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	200	35	144	18	66	94	200	0.847	0.889	0.347	0.7503
$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	192	30	126	21	66	96	192	0.866	0.873	0.338	0.7567
$5 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	192	39	138	13	54	99	192	0.836	0.92	0.336	0.7501
$5 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	198	45	146	10	52	94	198	0.815	0.934	0.356	0.7552
$5 \cdot 10^{-6}$	$0.2 \cdot 10^{-6}$	201	36	151	13	50	105	201	0.845	0.921	0.305	0.7568
$5 \cdot 10^{-7}$	$0.2 \cdot 10^{-7}$	194	41	136	14	58	93	194	0.829	0.913	0.363	0.7503

ется возможность отдельно следить за кинетикой изменения числа (превращения) эпокси-, NH_2 - и NH - групп, за кинетикой нарастания числа связей С–N, N-третичного и OH - групп. Для случая отверждения ДЭ, рассмотренного в данной работе, величина P_n указывает на число сформировавшихся С–N-связей в ЕТСЭ по реакциям $\text{X}+\text{Y}$ и $\text{X}+\text{Z}$, причём, число образовавшихся HO -групп (g) тождественно числу вступивших в реакцию эпоксидных групп x_{np} , и $x_{np}=P_n$. Сумма прореагировавших активных Н в аминных группах также равна P_n и она равна $y_{np}+z_{np}$, значения которых легко установить из рис. 2, 3. Число y_{np} показывает число возникших NH -групп ($y_{np}=z_o$, рис. 2), число вступивших в реакцию NH -групп (z_{np}) равно числу образовавшихся N-атомов ($z_{np}=n_N$, рис. 3). Выполнение равенств $P_n=x_{np}=g=y_{np}+z_{np}$ и др. является одним из критериев правильности работы разработанной нами программы МК–ЕТСЭ–эпокси.

Сравнение наших результатов с экспериментальными кинетическими кривыми ЭГ(t), $\text{RNH}_2(t)$, $\text{R}_2\text{NH}(t)$, представленными в классической работе [7] (кривые были получены с использованием методов химического анализа, система ФГЭ+амины), показывает качественное совпадение наших результатов.

Выше было указаны работы по моделированию методом МК процесса ЭД+ДА [1–5], но в этих работах не были получены кинетические зависимости, подобные нашим, даже для случая множественного протекания процесса в разных микрообъемах (авторы этих работ выявляли типы возможных структур и др.) Методом молекулярной динамики исследовали [8] изменение локальной молекулярной подвижности в сшитых эпоксидированных олигобутадиенах, но, к сожалению, не связали свои результаты с кинетикой процесса отверждения.

В табл. 1 приведены предельные значения числа прореагировавших и остаточных групп X, Y, Z, группы OH и N - и предельной степени превращения α , β и γ для рассматриваемых значений k_1 и k_2 .

Из анализа кинетических кривых, очевидно, что с ростом величины k_1 кривые сдвигаются влево по оси t (рост скорости процесса отверждения ДЭ), причем, значения $P_{n\text{lim}}$ не изменяются (табл. 1).

С уменьшением значения k_2 наблюдаем:

а) положение кривых $P_n(t)$ несколько сдвигается вправо по оси t (т. е. реакция $\text{X}+\text{Y}$ не компенсирует уменьшение вклада реакции $\text{X}+\text{Z}$ в условиях стохастического режима поступления реагентов в зону реакции), значения $P_{n\text{lim}}$ (табл. 1) не изменяются (реакция $\text{X}+\text{Y}$ компенсирует уменьшение вклада реакции $\text{X}+\text{Z}$);

б) кривые $y_{np}(t)$ сдвигаются влево по оси t (ускорение реакции $\text{X}+\text{Y}$ вследствие роста вероят-

ности встречи этих групп), предельное число y_{np} имеет тенденцию к росту (табл. 1);

в) Кривые $z_{np}(t)$ заметно перемещаются вправо по оси t (падение скорости реакции $\text{X}+\text{Z}$), причём, при $k_1 > k_2$ кривые $z_{np}(t)$ приобретают S-образный характер, предельная величина z_{np} (табл. 1) уменьшается (причина – падение реакционной способности NH -группы);

г) значения предельной степени превращения α и β проявляют тенденцию к росту, а γ – к уменьшению (табл. 1);

д) оценка показывает возрастание отношения N-аминной группы/эпоксидная группа (от 0.38:0.62 при $k_1=k_2$ до 0.4:0.6 при $k_2=0.04 k_1$), т. е. проявляется тенденция к росту избытка диамина в реакционной смеси (стехиометрическое отношение ДА/ДЭ = 0.33:0.67).

Обращает на себя внимание тот факт, что α_{lim} , β_{lim} и γ_{lim} не достигают 100%-ного превращения. Относительно эпоксидных групп это есть известный экспериментальный факт. Коэффициент упаковки k_{yn} практически одинаков при всех режимах отверждения с тенденцией к уменьшению при падении k_2 (табл. 1).

Наблюдаемые закономерности легко объяснить с позиций конкурентности реакций $\text{X}+\text{Y}$ и $\text{X}+\text{Z}$.

Таким образом, нами впервые была разработана модель имитации (численный эксперимент) методом Монте–Карло (МК метод ЕТСЭ–эпокси) кинетики отверждения ДЭ диаминами в рамках формирования единичного трехмерного структурного элемента. Модель позволяет охарактеризовать кинетику этого процесса в рамках формирования ЕТСЭ, являющийся наногелем – первой структурной единицей в схеме структурообразования трехмерных полимеров: мономер \rightarrow наногель \rightarrow микроргель \rightarrow макротело трехмерного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11–01–97020–р_поволжье_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тополкараев В. А., Руднев С. Н., Ошмян В. Г. // Высокомолекуляр. соед. 1980. Т. 22А. С. 1013.
2. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П. // Высокомолекуляр. соед. 1979. Т. 21А. С. 1515.
3. Пахомова Л. К., Саламатина О. Б., Артёмов С. А. // Высокомолекуляр. соед. 1978. Т. 20Б. С. 554.
4. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал. // ДАН СССР. 1975. Т. 225. С. 1124.
5. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Добродумов А. В. // ДАН СССР. 1976. Т. 226. С. 880.
6. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи хим. 1984. Т. 53. В. 2. С. 273.
7. Shechter Z., Wynstra J., Kurkij R. P. // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. No. 1. P. 94.
8. Соловьев М. М., Туров Б. С., Соловьев М. Е. // Высокомолекуляр. соед. 2007. Т. 49Б. №5. С. 926.

Поступила в редакцию 24.01.2013 г.

MODELING THE KINETICS OF CURING SYSTEM “EPOXY – DIAMINES”

© N. V. Ukhova^{1*}, A. V. Bodulev¹, Yu. M. Sivergin², S. M. Usmanov¹

¹*Birsk branch of the Bashkir State University
10 Internatsionalnaya St., 452453 Birsk, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Institute of Chemical Physics n. a. N.N. Semenova of RAS
4 Kosygin St, 119991 Moscow, Russia.*

Phone: +7 (34784) 4 04 55.

**Email: uhovan@mail.ru*

Simulation of by the Monte Carlo process three-dimensional polycondensation of epoxy compounds (ES) in the presence of diamine curing agents. We have proposed the following scheme for structure formation of three-dimensional epoxy polymers (TEP): epoxy oligomer + hardener → unitary three-dimensional structural element (UTSE, nanoglobule) → microglobule (includes the multitude of the UTSE or nanoglobules) → macrobody of the sample (includes the multitude of microglobules). It is also important to distinguish the following transitions that take place at forming macrobody TEP: the reaction system of the epoxy-curing agent → a liquid state → a sol-gel state → a gel state (three-dimensional polymer) to form a glassy or rubbery state. In the course of the temperature rise in the TEP following transitions occur: the glassy state → transition state → the rubbery state → destruction of TEP with the release of the degradation products of TEP. The developed program is based on a statistical method Monte Carlo, allows us to study the kinetics of three-dimensional polycondensation of diepoxide (DE) +diamine (DA) system and the structure formation in the formation UTSE. Studied the interaction of DE with DA, considering only two reactions: the reaction NH_2 + epoxy group (EG) and the reaction of NH + EG. We have chosen a simple cubic lattice with the following dimension $10 \times 10 \times 10$, the reaction rate constants k_1 and k_2 of the step polycondensation was ranged from $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ l/mol·s up to $k_2 = 0$. Kinetic curves of curing ES with the release curves for epoxy, amino (primary and secondary) and hydroxyl groups.

Keywords: *single three-dimensional structural element, the Monte Carlo method, polycondensation of epoxy compounds.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Topolkaev V. A., Rudnev S. N., Oshmyan V. G. *Vysokomol. soed.* 1980. Vol. 22A. Pp. 1013.
2. Topolkaev V. A., Oshmyan V. G., Nisichenko V. P. *Vysokomol. soed.* 1979. Vol. 21A. Pp. 1515.
3. Pakhomova L. K., Salamatina O. B., Artemenko S. A. *Vysokomol. soed.* 1978. Vol. 20B. Pp. 554.
4. Topolkaev V. A., Oshmyan V. G., Berlin A. I. *DAN SSSPp.* 1975. Vol. 225. Pp. 1124.
5. Topolkaev V. A., Oshmyak V. G., Dobrodumov A. V. *DAN SSSPp.* 1976. Vol. 226. Pp. 880.
6. Rozenberg B. A., Oleinik E. F. *Uspekhi khim.* 1984. Vol. 53. Vol. 2. Pp. 273.
7. Shechter Z., Wynstra J., Kurkij R. P. *Ind. Eng. Chem.* 1956. Vol. 48. No. 1. Pp. 94.
8. Solov'ev M. M., Turov B. S., Solov'ev M. E. *Vysokomol. soed.* 2007. Vol. 49B. No. 5. Pp. 926.

Received 24.01.2013.