К ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ ДИЭПОКСИД-ПЕРВИЧНЫЙ ДИАМИН. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И ЦИКЛИЗАЦИИ

¹БОДУЛЕВ А. В., ²СИВЕРГИН Ю. М. ²КИРЕЕВА С. М., ¹УСМАНОВ С. М.

¹ Башкирский государственный университет, Бирский филиал,
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10

² Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

АННОТАЦИЯ. В условиях формирования единичного структурного элемента (ЕСЭ) методом численного эксперимента впервые выполнено моделирование кинетики отверждения и структурообразования системы диэпоксид-диамин с учётом протекания реакций этерификации и циклообразования. Показана возможность синтеза разветвлённых и трёхмерных эпоксидных полимеров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: единичный структурный элемент, единичный трёхмерный структурный элемент, диэпоксид-диамин, кинетика отверждения, структурообразование, наноглобула, гранулометрическое распределение, фрагмент, фрагментарная формула, функциональная формула.

Памяти профессора С.М. Усманова посвящается

ВВЕДЕНИЕ

Знание кинетики отверждения ЭО позволяет грамотно подходить к решению практических проблем и задач, связанным с сохранностью системы, с условиями нанесения и отверждения эпоксикомпозиций при изготовлении будущего изделия.

Экспериментальное исследование кинетики процесса отверждения мультиэпоксидных соединений осуществляют с помощью следующих методов: дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, динамический механический анализ, диэлькометрия, инфракрасная спектрометрия, ядерный магнитный резонанс, термогравиметрический анализ, термометрия, химический и др., а также комбинированные методы. Все указанные методы широко используют для выявления особенностей кинетики отверждения эпоксидов разными отвердителями (в том числе и диаминами), протекающей в макрообъёме, причём, точность и чувствительность методов не позволяют исследовать процесс при степенях превращения реагентов менее $0,001 \pm 1\%$. Мы поставили задачу изучения кинетики отверждения эпоксидных соединений диаминами в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ), но существующие экспериментальные методы не позволяют решить поставленную задачу. Действительно, если взять степень превращения равной $0,001\%$, то становится очевидным, что к этому моменту времени уже прореагирует по меньшей мере $10^{18} - 10^{19}$ молекул/моль. Поэтому для решения поставленной задачи нами был выбран численный эксперимент. Работ по моделированию систем диэпоксид-диамин многократно меньше, что наносит существенный ущерб пониманию особенностей и внесению ясности в решение рассматриваемой проблемы.

В работах [1 – 4] описана методология разработанного нами метода численного эксперимента по моделированию процесса отверждения систем ДЭ+ДА в рамках формирования ЕСЭ. Метод исследования – численный эксперимент, программа которого базируется на статистическом методе Монте-Карло (МК) [1]. Она позволяет изучать кинетику трёхмерной поликонденсации и этерификации системы диэпоксид (ДЭ) – диамин (ДА) и характер структурообразования при формировании ЕТСЭ (единичный трёхмерный структурный элемент). В работах [1 – 4] показана возможность синтеза линейных и разветвлённых эпоксидных полимеров, что представляет собой практическую полезность разработки данного синтетического направления. Там же дано описание метода моделирования.

Мы придерживаемся следующей схемы структурообразования макротела эпоксиполимера: исходная реакционная система (низкомолекулярная структура) → наноглобула (ЕСЭ) → микроглобула (множество наноглобул) → макротело (множество микроглобул и наноглобул). Таким образом, ЕСЭ (единичный структурный элемент) является основной элементарной частицей, на базе которой образуется макротело эпоксиполимера.

В настоящей работе будут исследованы кинетика формирования и структурообразование разветвлённой и трёхмерной макромолекулы, являющейся продуктом реакций эпоксидной группы (ЭГ) диэпоксида типа

диамин $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2$ (обозначим $\text{Y}-\text{R}_1-\text{Y}$) и ЭГ с гидроксильной группой OH , образующейся в ходе реакции (ЭГ+ПА) (реакция этерификации). Реакция (ЭГ + вторичный амин (ВА)) отсутствует.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Термин	Обозначение
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \quad \quad \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	X-R-X
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2$	Y-R ₁ -Y
диэпоксид	ДЭ
диамин	ДА
эпоксидная группа	ЭГ
аминогруппа	АГ
единичный (трехмерный) структурный элемент	ЕСЭ (ЕТСЭ)
мономерная ЭГ, подвешенная к остову ЕСЭ ЭГ, мономерная первичная АГ, подвешенная к остову ЕСЭ первичная АГ, подвешенные к остову вторичная АГ гидроксильная группа	X, X', Y, Y', Z, G
степень полимеризации ЕСЭ (т. е. число связей C-N + C-O-C)	P_n
степень полимеризации по связям C-N	P_{nCN}
степень полимеризации по связям C-O-C	P_{nCOC}
число эпоксидных групп	x
число первичных аминогрупп	y
число вторичных аминогрупп	z
число третичного азота (третичного амина)	$n(\text{N})$
число гидроксильных групп	$g(\text{HO})$
коэффициент упаковки	k_{pac}
индексы указывают на число прореагировавших, остаточных и исходных групп	$reac, res, o$
константы скоростей реакций	k_1, k_2, k_3
коэффициент упаковки	k_{pack}
глубина превращения	α_1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве решётки была выбрана простая кубическая решётка размерности 10^3 . Исследовали процесс взаимодействия ДЭ с ДА, учитывая реакции:

Здесь X, X', Y, Y', Z, G – мономерная ЭГ, подвешенная к остову ЕСЭ ЭГ, мономерная первичная АГ, подвешенная к остову ЕСЭ первичная АГ, подвешенные к остову вторичная АГ и гидроксильная группа (ОН), соответственно; k_{1m} , k_1 , k_3 , k_{1c} и k_{3c} есть константы скоростей соответствующих реакций. Таким образом, в рассматриваемом случае протекают пять реакций – мономерные ЭГ и ПАГ (реакция конденсации), мономерная ЭГ с НО-группой (реакция этерификации), подвешенные ЭГ с мономерной ПАГ (либо мономерные ЭГ с подвешенной ПАГ), подвешенные ЭГ и НО-группы. Реакции 1, 1m и 3 есть реакции, обуславливающие рост молекулярной массы и длин цепей ЕТСЭ. Реакции 1c и 3c являются реакциями циклообразования (или сшивания ветвей и цепей в ЕТСЭ), в результате которых образуется ЕТСЭ (переход от разветвлённых ЕСЭ к трёхмерному ЕТСЭ) с единой связанной структурой, в каковой от любого произвольно выбранного звена можно всегда вернуться к этому же звену без повторения пройденного пути. В случае разветвлённого ЕСЭ этой возможности нет (попадание в тупик). Реакция 1m в случае ЕСЭ реализуется только один раз и поэтому её вкладом пренебрегаем, то есть в процессе отверждения участвуют только четыре реакции (1, 3, 1c, 3c). Продуктом этих реакций является разветвлённая эпоксидная макромолекула с подвешенными функциональными группами (ЭГ, ПАГ, НО, ВАГ), но не содержащая звеньев с продуктами реакции (ЭГ+ВАГ), т.к. она была запрещена ($k_2 = 0$). Явление катализа в программу не закладывалось.

При выполнении эксперимента использовали два режима загрузки реагентов: *стохастический* – поступление реагентов в реакционную зону по мере потребности того или иного реагента (вызов необходимого реагента в зону реакции), при этом стехиометрия нарушается; *стехиометрический* – исходная смесь реагентов имеет расчётное соотношение эпоксидных и аминовых групп, но вследствие влияния реакции этерификации это соотношение может быть нарушено.

Мы не использовали допущения о равномерном распределении реагентов в реакционном объёме; картирование реагентов и процесс отверждения ДЭ протекали в условиях как стохастичности, так и детерминированности в зависимости от конкретной ситуации, возникающей в ходе протекания процесса. Эффект замещения специальным образом не учитывали, но он мог учитываться автоматически ситуацией, складывающейся в ходе выбора реагентов и их картирования в решётке. Полагали независимость реакционной способности эпоксидных, аминовых и НО групп друг от друга, но их зависимость от стерических препятствий учитывалась автоматически. Процесс отверждения ДЭ диамином заканчивали в тот момент, когда становился невозможным контакт реагирующих функциональных групп. Истощение возможности их контакта обусловлено иммобилизацией функциональных групп в реакционном объёме, отсутствием возможности построения молекул на решётке (они не влезают в свободные локальные нанобъёмы), истощение одного из типов реагентов.

Чтобы обеспечить необходимую статистику эксперимента, была выбрана реализация числа параллельных опытов в количестве 5000. Реакции ступенчатой поликонденсации (ЭГ+АГ) и этерификации (ЭГ + НО) являются имманентно стохастическими (по крайней мере, на начальных стадиях процесса) и каждый из 5000 опытов есть эксперимент, независимый от других опытов. То есть каждый ЕСЭ в силу стохастичности рассматриваемого процесса является независимой наноглобулой со своей типической

структурой. Лишь после достижения геле-стадии и стадии стеклообразования возникает детерминированность протекания некоторых реакций.

Введены следующие символы: P_n – степень полимеризации ЕСЭ (т. е. число связей С-N + С-О-С); P_{nCN} – степень полимеризации по связям С-N; P_{nCOC} – степень полимеризации по связям С-О-С (простые эфирные группы), здесь $P_n = P_{nCN} + P_{nCOC}$; x – число эпоксидных групп; y – число первичных аминогрупп; z – число вторичных аминогрупп; $n(N)$ – число третичного азота (третичного амина); $g(OH)$ – число гидроксильных групп; k_{pac} – коэффициент упаковки; индексы *reac*, *res*, *o* указывают на число прореагировавших, остаточных и исходных групп. Были выбраны следующие значения констант скоростей реакций: $k_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$, $k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ и $0,2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).

Отношение $NH/ЭГ = 1$ есть стехиометрическое отношение. При стехиометрии доля ДЭ = $x_0/(x_0 + y_0) = 0,667$, доля ДА = $y_0/(x_0 + y_0) = 0,333$. При экспериментах в режиме стохастической загрузки реагентов в реакционную зону эти отношения были иными, что указывает на несоблюдение стехиометрического отношения групп.

Глубина превращения $\alpha = P_n/x_0$, $\beta = y_{reac}/y_0$, $\gamma = z_{reac}/z_0$, $\delta = P_{nCOC}/P_{nlim}$, коэффициент упаковки k_{pack} = число занятых узлов/число узлов в решётке. Число занятых узлов = $1,5x_0 + 2y_{res} + 0,5y_0 + z_{res} + g(OH)$ штук. Число фрагментов в структуре ЕСЭ = $(y_{res} + z_{res} + n(N))$ штук.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Случай $k_1 = k_{1c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$.

В этом варианте протекают две реакции конденсации – 1 (рост цепи) и 1с (циклизация цепи). Из рис. 1 следует, что преимущественно проходит реакция 1 до глубины превращения $\alpha_1 = 0,38$, а реакция циклизации реализуется до конверсии $\alpha_c = 0,05$ вследствие маловероятной встречи концов образовавшейся макроцепи, причём, имеет место уменьшение вероятности встречи концов макроцепи с ростом её длины. В реакционной системе формируются, главным образом, низкомолекулярные ЕСЭ. Предельная общая конверсия достигает $\alpha = 0,43$. При отверждении в массе возникает иная ситуация вследствие вероятности встречи с чужими (другие ЕСЭ) макромолекулами.

Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при $k_1 = k_{1c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$; 1 – суммарная (α), 2 – α_1 , 3 – α_{1c}

II. Случай $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$, реакции циклизации запрещены.

Для данного варианта характерна реализация двух реакций – (ЭГ+NH₂) и этерификации (ЭГ+НО). На практике подобные случаи встречаются, например, при отверждении ЭО ароматическими диаминами, в случае которых образуются вторичные NH-группы со стерически затруднённым контактом с реагентом.

Были выявлены (рис. 2, а) кинетические закономерности изменения процесса отверждения ЭО диаминами в рассматриваемом режиме стохастической загрузки реагентов в реакционную зону. Зависимость суммарной $\alpha(t)$ показывает кинетическую закономерность

образования связи С-Н и образования простой эфирной связи С-О-С, т. е. нарастание степени полимеризации P_n разветвлённого ЕСЭ. Представленные на рис. 2, а кинетические кривые $\alpha(t)$ имеют вид, типичный для реакций n -го порядка и они получены при вышеуказанных значениях констант скоростей реакций (рис. 2, а).

Рис. 2. а) – кинетические кривые α , α_1 и α_3 от времени при режиме $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$; б) – кривая скорости реакций

Кривая $\alpha(t)$ показывает кинетику суммарного изменения ЭГ в реакциях с NH_2 -группами (нарастание P_{nCN} по реакции 1) и HO -группами (нарастание $P_{nCOС}$ по реакции 3); отсутствует расход ЭГ на NH -группы с образованием третичного амина, но имеет место дополнительный расход ЭГ-групп в реакции этерификации, что обуславливает нарушение расчётного стехиометрического соотношения ЭГ/ NH , но стохастический режим загрузки реагентов частично компенсирует этот дополнительный расход ЭГ.

На рис. 2, б приведена типичная кривая изменения скорости реакции на примере кривой $\alpha(t)$ – с увеличением конверсии α значение скорости $d\alpha/dt$ (рис. 2, б) уменьшается.

Продуктом реакций являются разветвлённые эпоксимакромолекулы, содержащие NH - и OH -группы и простые эфирные группы С-О-С. В данном режиме $k_1 = k_3$ и $k_2 = 0$ кривая 3 для $\alpha_3(t)$ располагается выше кривой 2 после $\alpha \sim 0,03 - 0,04$ (при $P_n \approx 10 - 15$) (этот факт обусловлен по-видимому, более лёгкой доступностью HO -групп), её начало сдвинуто в сторону $P_n \sim 3 - 5$ ($\alpha = 0$) и она показывает кинетику роста $P_{nCOС}$; кривая 2 отражает изменение конверсии по ПА ($\alpha_1(t)$, это есть кинетика образования NH -групп, рис. 2, а). Таким образом, реакция этерификации (3) в этих условиях протекает быстрее реакции конденсации (1) (рис. 2, а), что обусловлено концентрационным влиянием HO -групп и стерическими причинами. По мере роста конверсии число ПА-групп уменьшается, а число HO -групп растёт (концентрационный эффект).

Предельные значения конверсии $\alpha = 0,62$; $\alpha_1 = 0,18$; $\alpha_3 = 0,44$; $\beta = 0,8$, где α рассчитывали по ЭГ, β – по ПАГ.

III. Случай $k_1 = 25k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$, реакции циклизации запрещены.

Уменьшение константы скорости реакции этерификации в 25 раз обусловило (рис. 3) заметное снижение скорости этой реакции (кривая $\alpha_3(t)$ лежит ниже кривой $\alpha_1(t)$) и изменение предельных значений $\alpha = 0,8$; $\alpha_1 = 0,57$; $\alpha_3 = 0,23$; $\beta = 0,93$. По сравнению с режимом II (рис. 2, а), значения α и α_1 возросли в 1,3 и 4,7 раза, соответственно. Величина α_3 уменьшилась в 1,9 раза, β – увеличилась в 1,2 раза. Преобладает реакция (ЭГ+ПАГ), а доля расхода ЭГ в реакции этерификации понизилась.

Наблюдаемое означает, что структура ЕСЭ, полученного по режиму III, сильно изменилась: доля фрагментов ЭГ-ПА стала больше, а доля этиленоксидных звеньев С-О-С и подвешенных HO -групп понизилась. Естественно, это должно обусловить изменение физико-механических свойств эпоксидного полимеризата в сторону ужесточения структуры

при переходе от режима II к режиму III. Уменьшение вклада реакции этерификации в процесс отверждения эпоксидных систем обуславливает иное распределение функциональных групп в ЕСЭ, падение числа узлов, изменение доли упруго-активных цепей и др.

Рис. 3. Кинетические кривые α , α_1 и α_3 от времени при режиме $k_1 = 25k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

IV. Случай $k_1 = k_3 = k_{1c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = k_{3c} = 0$. Этот вариант представлен на рис. 4 и он означает, что добавляется ещё один канал израсходования ЭГ – реакция подвешенных ЭГ с подвешенными ПАГ, реакция циклизации по механизму ступенчатой конденсации. Из рис. 4 вытекает, что ряд значений конверсии имеет вид $\alpha > \alpha_3 > \alpha_1 > \alpha_{1c}$. Реакция циклизации по этому механизму оказывается медленнее реакций α_1 и α_3 , она есть фактически реакцией сшивания цепей в ЕСЭ с образованием ЕТСЭ.

Рис. 4. Кинетические кривые $\alpha(1)$, $\alpha_1(2)$, $\alpha_3(3)$ и $\alpha_{1c}(4)$ от времени при режиме $k_1 = k_3 = k_{1c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

Размер образующихся циклов зависит от случайной (вероятностной) встречи подвешенных групп ЭГ и ПАГ. Из рис. 4 следует, что количество циклов, образующихся в данном режиме отверждения эпоксидных систем, равно 9 – 11, и дополнительный расход ЭГ составляет лишь $\alpha \sim 0,05$. Кривая $\alpha_{1c}(t)$ этой реакции имеет S-образный характер с максимумом по скорости в области $\alpha \sim 0,02$. Предельные значения конверсии равны: $\alpha = 0,53$; $\alpha_1 = 0,17$; $\alpha_3 = 0,31$; $\alpha_{1c} = 0,05$.

V. Случай $k_1 = k_3 = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = k_{1c} = 0$.

Имеем (рис. 5) протекание трёх реакций: ЭГ+АГ (кривая 3), ЭГ+НО (кривая 2) этерификация по мономерным ЭГ и подвешенным НО-группам, этерификация по подвешенным ЭГ и НО-группам (кривая 4, рис. 5). До $\alpha \sim 0,16$ кривая 3 лежит выше кривой 4 (рис. 5), а затем ввиду затруднённости доступа молекулярных ЭГ к НО-группам, реакция молекулярных ЭГ с НО-группами выше $\alpha \sim 0,16$ затормаживается (выход кривой $\alpha_1(t)$ на плато), а затем они меняются местами (кривая $\alpha_{3c}(t)$ обгоняет кривую $\alpha_1(t)$). Кривая $\alpha_{3c}(t)$ описывает кинетику реакций циклизации, продуктом которых являются циклы (сшивки),

содержащие простую эфирную связь. НО-группа образуется в ходе реакций (ЭГ+ПАГ) и (ЭГ+НО) и расход НО-групп частично компенсируется их образованием в реакции этерификации (в отличие от ПАГ, непрерывно расходующихся в реакции (ЭГ+ПАГ)).

Рис. 5. Кинетические кривые $\alpha(1)$, $\alpha_1(2)$, $\alpha_3(3)$ и $\alpha_{3c}(4)$ от времени при режиме $k_1 = k_3 = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

Второй фактор, обуславливающий ускорение реакции циклообразования, является благоприятное взаиморасположение подвешенных ЭГ и НО-групп. Этот фактор, в случае реакции мономерных ЭГ с НО-группами, не работает, что указывает на более затруднённую встречу мономерных ЭГ с НО-группой (стерические причины, в том числе из-за затруднённости входа в зону реакции мономерных молекул ДЭ). Для кривой $\alpha_{3c}(t)$ характерен S-образный характер максимумом по скорости реакции при $\alpha_{3c} = 0,16$, что обусловлено уменьшением образования числа НО-групп (выход на плато кривой $\alpha_1(t)$, в ходе которой генерируются НО-группы). Предельные значения α составляют: $\alpha = 0,76$; $\alpha_1 = 0,16$; $\alpha_3 = 0,32$; $\alpha_{3c} = 0,28$.

VI. Случай $k_l = k_3 = k_{lc} = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$.

В этом варианте (рис. 6) реализуются четыре реакции: конденсации (реакции α_1 и α_{lc}) и этерификации (α_3 и α_{3c}). Как и ранее, реакции α_{lc} и α_{3c} есть реакции циклообразования, кривая 1 на рис. 6 есть суммарная кривая. До $\alpha \sim 0,2$ взаимное расположение (рис. 6) кинетических кривых имеет вид $\alpha_3(t) > \alpha_1(t) > \alpha_{3c}(t) > \alpha_{lc}(t)$. Выше $\alpha \sim 0,2$ кривые $\alpha_1(t)$ и $\alpha_{3c}(t)$ меняются местами и кривая $\alpha_{3c}(t)$ лежит выше кривой $\alpha_1(t)$. Интерпретация наблюдаемых зависимостей дана выше.

Рис. 6. Кинетические кривые α , α_1 , α_3 , α_{lc} и α_{3c} от времени при режиме $k_1 = k_3 = k_{lc} = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом числа реакций возрастает предельное суммарное значение α (от 0,62 до 0,85). Предельные значения конверсии для режима VI составляют: $\alpha = 0,85$; $\alpha_1 = 0,18$; $\alpha_3 = 0,67$; $\alpha_{lc} = 0,02$; $\alpha_{3c} = 0,24$; $\alpha_{1l} = 0,16$; $\alpha_{3l} = 0,43$; $\beta = 0,94$ (здесь индекс l означает долю линейных цепей).

ВII. Случай $k_1 = 25k_3 = k_{1c} = 25k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$.

Как и ожидалось, уменьшение значений констант k_3 и k_{3c} в 25 раз обусловило сдвиг кривых $\alpha_3(t)$ и $\alpha_{3c}(t)$ вниз по оси конверсии α (рис. 7) вследствие падения констант скоростей и числа НО-групп. Предельные значения конверсии для режима **VII** составляют: $\alpha = 0,89$; $\alpha_1 = 0,53$; $\alpha_3 = 0,25$; $\alpha_{1c} = 0,03$; $\alpha_{3c} = 0,08$; $\beta = 0$. Из сравнения с режимом **VI** следует, что понижаются значения конверсии α_3 (в 2,7 раза) и α_{3c} (в 3 раза), но возрастают α_1 (почти в 3 раза) и α_{1c} (~ в 1,5 раза). Уменьшение числа сшивок должно привести к росту деформации и падению температуры стеклования и другим изменениям.

Рис. 7. Кинетические кривые α , α_1 , α_3 , α_{1c} и α_{3c} от времени при режиме $k_1 = 25k_3 = k_{1c} = 25k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

VIII. Случай $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$, циклообразование запрещено, стехиометрический режим загрузки реагентов в реакционную зону. Наблюдаем кинетические изменения, обусловленные строго ограниченным количеством доступных для реакции ЭГ. Были заданы значения $x_0 = 260$ и $y_0 = 130$. В стехиометрическом режиме получили, что предельные значения конверсии α и α_1 выше таковых для случая **II**. При стохастической загрузке ЭГ поступает в реакционную систему в том количестве, которое требует система по ходу протекания процесса отверждения ДЭ. В варианте стехиометрической загрузки этого нет, процесс отверждения протекает быстрее. Предельные значения конверсии для режима **VIII** составляют: $\alpha = 0,73$; $\alpha_1 = 0,29$; $\alpha_3 = 0,44$; $\beta = 0,72$.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ

На основании полученных топологических результатов построена структура ЕСЭ, сформировавшаяся в режиме **II** отверждения ЭО (его мгновенный снимок дан на рис. 8). Структура оказалась весьма разветвлённой, она содержит длинные этиленоксидные ветви и звенья между диаминэпоксидными фрагментами. В структуре остова отсутствуют группы трет.-амина, остов ЕСЭ включает 40 диаминовых фрагментов и 64 ВАГ.

В табл. 1 приведено изменение фрагментарного состава ЕСЭ с ростом величин P_{nCN} , P_{nCOC} и P_n , вероятности p образования разных типов фрагментов в остове ЕСЭ. Ясно, что $P_n = P_{nCN} + P_{nCOC}$. ЕСЭ содержит 156 звеньев СОС и 64 группы CN. У ЕСЭ отсутствует выраженный единый ствол в виде линейной макроцепи, построенной из диаминовых звеньев (фрагментов), поэтому ЕСЭ описанного строения нельзя отнести к типу «дерева», но его можно отнести к типу «куст». В ЕСЭ имеет место стохастическое чередование диаминовых фрагментов с этиленоксидными звеньями.

Фрагментарный состав для предельного ЕСЭ имеет вид $220P_n64P_{nCN}156P_{nCOC}16P_{II}12P_{VI}$, функциональный состав – $220P_n64P_{nCN}156P_{nCOC}134Э16ПА64ВА$. Фрагмент типа I есть монозамещённый диамин (вероятность p его образования с ростом конверсии возрастает), типа II – 1,2-дизамещённый диамин (p проходит через максимум), типа VI – 1,4-дизамещённый диамин (p проходит через максимум).

Рис. 8. Мгновенный снимок структуры для режима $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

Таблица 1

Изменение фрагментарного состава ЕСЭ с ростом P_n .
Решётка – простая кубическая, $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = k_c = 0$, среднее 5000 опытов

P_n	44	80	141	180	220
Тип I	2	3	5	7	16
p	0,22	0,21	0,24	0,27	0,4
Тип II	3	7	9	10	12
p	0,33	0,5	0,43	0,38	0,3
Тип VI	4	4	7	9	12
p	0,45	0,29	0,33	0,35	0,3
P_{nCN}	16	25	37	45	64
P_{nCOC}	28	55	104	135	156

p – вероятность.

Степень полимеризации P_{nCOC} достигает высоких значений (до 71 % от величины P_n), Коэффициент упаковки $k_{pack} = 0,731$, причём, 29,1 % ЭГ израсходовано в реакции ($NH_2 + ЭГ$) и 70,9 % – в реакции этерификации. Процесс идёт в условиях заметного избытка ЭГ, что обусловлено израсходованием ЭГ в реакции этерификации с образованием дополнительного числа подвешенных ЭГ. Оценка диаметра глобул дала как 10 – 150 нм.

Участки с С-О-С – группами уменьшают жёсткость ЕСЭ, увеличивают его деформационную способность. Этот пример показывает синтетические возможности по модификации структуры эпоксиполимеров простым изменением реакционной способности функциональных групп.

В табл. 2 приведено изменение фрагментарного состава ЕСЭ с ростом P_n для стехиометрического режима загрузки реагентов. Понятно, что величина $z_{reac} = n(N) = 0$. Предельные значения $x_o = 260$, $y_o = 105$ (было задано 130).

Заметное нарастание числа фрагментов начинается при $P_n > 120$, причём, наибольшую вероятность наблюдаем для образования фрагмента типа I. Значение P_{nCOC} сильно возрастает до $P_n < 120 - 130$. Избыток ЭГ возникает из-за прохождения конкурентных реакций ступенчатой конденсации и этерификации, которая потребляет ЭГ по реакции $HO + ЭГ \rightarrow COC(OH)$.

Таблица 2

Изменение фрагментарного состава ЕСЭ с ростом P_n .
Решётка – простая кубическая, $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = k_c = 0$, среднее 5000 опытов, стехиометрия

P_n	14	32	81	120	167	190
Тип I	1	3	3	3	19	28
p	0,25	0,38	0,21	0,17	0,51	0,54
Тип II	2	4	5	7	8	10
p	0,5	0,5	0,36	0,39	0,22	0,19
Тип VI	1	1	6	8	10	14
p	0,25	0,12	0,43	0,44	0,27	0,27
P_{nCN}	7	13	25	33	55	76
P_{nCOC}	7	19	56	87	112	114

p – вероятность.

Не подвешенные к остову и не прореагировавшие группы ЭГ частично недоступны для NH_2 -групп. Остов ЕТСЭ содержит существенное количество ВА-групп (95 штук), но им запрещено вступать в реакцию с ЭГ. Количество вступивших в реакцию NH_2 -групп составляет 40 %, а вступивших в реакцию НО-групп – 60 %, т. е. реакция этерификации в этих условиях преобладает над реакцией ступенчатой поликонденсации ($NH_2 + ЭГ$). На базе полученных топологических параметров была построена структура для предельного ЕСЭ. Для предельного ЕСЭ характерны фрагментарный состав $190P_n76P_{nCN}114P_{nCOC}28I10II14VI$ (52 фрагмента) и функциональный состав $190P_n76P_{nCN}114P_{nCOC}70Э29ПА76ВА$.

Различие между составами структур, сформировавшихся в предыдущем и данном режимах, очевидно из табл. 1 и 2. Составы ЕСЭ, полученные в режимах стохастической и стехиометрической загрузок реагентов, заметно различаются. Динамика изменения фрагментарного состава ЕТСЭ ясна из табл. 1 и 2.

Из сравнения структур ЕСЭ для случаев **II** и **III** очевидным образом обращает на себя внимание заметное различие в количестве диаминовых фрагментов (было 40 фрагментов, табл. 1), а стало – 111 фрагментов (табл. 3), и этиленоксидных звеньев – было 156, стало 81 (табл. 1 и 3). Преобладающее число звеньев С-О-С, характерное для случая **II**, исчезло, как и ожидалось, при уменьшении величины k_3 в 25 раз. Из сравнения табл. 1 и 3 ясно изменение значений параметров P_n , P_{nCN} и P_{nCOC} .

Фрагментарный состав ЕСЭ для случая **III** имеет вид $290P_n209P_{nCN}81P_{nCOC}15I47II49VI$, функциональный состав – $290P_n209P_{nCN}81P_{nCOC}71Э13ПА209ВА$, всего 111 диаминовых фрагментов, число фрагментов увеличилось на 64 %.

Таблица 3

Изменение фрагментарного состава ЕСЭ с ростом P_n .
Решётка – простая кубическая, $k_1 = 25k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = k_c = 0$, среднее 5000 опытов

P_n	18	38	56	80	110	194	290
Тип I	2	3	3	4	5	8	15
p	0,22	0,17	0,12	0,11	0,1	0,1	0,14
Тип II	5	8	12	16	22	35	47
p	0,56	0,44	0,48	0,46	0,47	0,45	0,42
Тип VI	2	7	10	15	20	35	49
p	0,22	0,39	0,4	0,43	0,43	0,45	0,44
P_{nCN}	16	33	47	66	88	148	209
P_{nCOC}	2	5	9	14	22	46	81

p – вероятность

Полученный в режиме **III** эпоксиполимер должен иметь меньшую деформативную способность по сравнению с эпоксиполимером режима **II**, в случае которого должно более резко проявиться явление *внутренней синтетической пластификации* (ВСПМ) вследствие более высокой доли в полимере ЕСЭ звеньев типа С-О-С. Использование метода ВСПМ позволяет расширить возможности вариации свойств эпоксиполимера.

В вариантах IV-VII были разрешены реакции циклообразования по механизму ступенчатой конденсации (IV), этерификации (V), ступенчатой конденсации и этерификации (VI и VII). Реализация циклообразования (или сшивания) обусловила формирование единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ), из множества которых формируется трёхмерное тело эпоксиполимера, в его образовании участвуют не только описанные реакции внутри наноглобул (или ЕТСЭ), но и межглобулярные (между чужими ЕТСЭ) реакции ступенчатой конденсации и этерификации. Реализация совокупности этих реакций лежит в основе образования единого структурно-организованного эпоксидиаминового макротела.

На рис. 9 представлена мгновенная картина структуры ЕТСЭ, в формировании которого участвовали четыре реакции $k_1 = k_3 = k_{1c} = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с). Понятно, что приведенная на рис. 9 структура есть одна из возможных конфигурационно-конформационных структур. Из структуры ЕТСЭ (рис. 9) следует, что она является микронеоднородной, рваной трёхмерной сеткой, остов которой состоит из множества фрагментов и цепей с С-О-С-связью. Между цепями (звеньями и др.) наблюдаем свободный объём. При сжатии они сжимаются, структура становится более плотной.

Рис. 9. Мгновенный снимок структуры для режима $k_1 = k_3 = k_{1c} = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$.

В табл. 4 дано изменение фрагментарного состава по ходу увеличения конверсии. По сравнению со случаем II возросли число образующихся фрагментов (51 штука вместо 40 для режима II) и значения P_n , P_{nCN} и P_{nCOC} , появились циклы (всего 134 штуки).

Формулы фрагментарного ($444P_n96P_{nCN}348P_{nCOC}6I22II23VI$) и функционального ($444P_n96P_{nCN}348P_{nCOC}78Э6ПА96ВА10_{1c}124_{3c}$) составов ЕТСЭ отражают эти изменения. Циклы образуются по двум механизмам: ступенчатой конденсации (обозначены 10_{1c} штук) и этерификации (124_{3c} штук). Образование циклов типа P_{nCNc} начинается при $P_n = 84$, идёт с небольшой скоростью и их количество невелико. Циклы, образующиеся по реакции этерификации, появляются при $P_n = 38$, скорость их образования существенно выше, чем при

конденсации, и их количество больше чем при конденсации. Циклы распределяются по объёму ЕТСЭ стохастически, в зависимости от окружающих соседей, от влияния свободного объёма и стенок реактора. Размер циклов разнообразен – от малых размеров (в их образовании принимают участие несколько групп) до циклов крупного размера (в их образовании участвуют несколько десятков групп). Поскольку структура трёхмерная, то поэтому из любой точки остова ЕТСЭ можно попасть в заданную точку по одному из нескольких возможных путей.

Таблица 4

Изменение фрагментарного состава ЕТСЭ с ростом P_n .
Решётка – простая кубическая, $k_1 = k_3 = k_{1c} = k_{3c} = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$, среднее 5000 опытов

P_n	17	38	51	84	113	173	285	362	404	427	444
Тип I	2	3	3	4	4	4	4	5	5	5	6
p	0,4	0,34	0,28	0,25	0,21	0,16	0,11	0,12	0,11	0,1	0,12
Тип II	1	2	4	7	7	11	17	19	19	20	22
p	0,2	0,22	0,36	0,44	0,37	0,44	0,49	0,44	0,42	0,42	0,43
Тип VI	2	4	4	5	8	10	14	19	21	23	23
p	0,4	0,44	0,36	0,31	0,42	0,4	0,4	0,44	0,47	0,48	0,45
P_{nCN}	8	15	19	28	34	47	66	78	85	91	96
P_{nCOC}	9	23	32	56	79	126	219	284	319	336	348
P_{nCNc}	0	0	0	1	1	2	4	5	7	8	10
P_{nCOCc}	0	2	3	8	12	25	55	83	102	115	124

p – вероятность.

При переходе к случаю VII наблюдаем изменение структуры, аналогичное режиму III (снижение доли С-О-С-групп и циклов, образующихся по реакции α_{3c} , рост доли эпоксиаминовых фрагментов и др., подобное вышерассмотренным изменениям).

Из описанных результатов вытекает, что структура, формирующаяся в процессе отверждения систем диэпоксид-диамин, есть самоорганизующаяся система и на её организацию влияют химическая природа и взаимодействия соседей (как притяжение, так и отталкивание), вероятность встречи функциональных и других групп, вероятность попадания в зону свободного объёма (полости), конформационно-конфигурационный набор различных изомеров.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (ГМР)

Выбор 5000 параллельных опытов позволяет получить ГМР ЕСЭ (ЕТСЭ) (рис. 10). В случае режимов II-VIII кривые ГМР имеют узкий мономодальный пик, заметно сдвинутый в сторону высоких значений P_n ЕСЭ (ЕТСЭ).

Рис. 10. ГМР при режиме $k_1 = k_3 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), $k_2 = 0$

Для режимов II, III, VI, VII имеем:

режим	II	III	VI	VII
максимальное значение P_n	224	318	470	480
P_n в максимуме пика P_n	207	306	436	437
ширина пика на его полувысоте (в шкале P_n)	6	9	32	29

ГМР ЕСЭ в стехиометрическом режиме загрузки реагентов практически идентичен ГМР ЕСЭ в режиме стохастической загрузки случая II. По своим характеристикам и форме кривых ГМР ЕСЭ (ЕТСЭ) наблюдаем увеличение значений P_n с ростом числа реакций, участвующих в процессе отверждения. Причиной ГМР наноглобул (ЕСЭ, ЕТСЭ) является стохастический характер протекания процесса отверждения рассмотренных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в мире посредством численного эксперимента (метод Монте-Карло) в рамках единичного структурного элемента и единичного трёхмерного структурного элемента получены кинетические зависимости отверждения системы диэпоксид-первичный диамин (ДЭ-ПА). Исследованы варианты $k_1 = k_3$, $k_1 = 25k_3$, $k_1 = k_3 = k_{1c}$, $k_1 = k_3 = k_{3c}$, $k_1 = k_3 = k_{1c} = k_{3c}$, $k_1 = 25k_3 = k_{1c} = 25k_{3c}$, где k_i – константы скоростей реакций ступенчатой конденсации (k_1) и этерификации (k_3), k_{1c} и k_{3c} – то же, но в случае циклообразования. Выявлено взаиморасположение кривых конверсии (α) от времени (t). При равенстве k_1 и k_3 кривые $\alpha_3(t)$ лежат выше кривых $\alpha_1(t)$, но при уменьшении k_3 в 25 раз кривые меняются местами.

Были получены мгновенные снимки формирования структур в 2D-пространстве, для разных режимов отверждения системы (ЭГ+ПА). При $k_1 = k_3$ структуры содержат преобладающее количество звеньев С-О-С, а при $k_1 = 25k_3$ – преобладают эпоксиаминовые фрагменты. Чем больше в остоле ЕТСЭ доли С-О-С-звеньев, тем сильнее проявляется явление внутренней синтетической пластификации эпоксиполимера. Описаны фрагментарный и функциональный составы ЕСЭ и ЕТСЭ и их ГМР. Методом визуализации в 3D-пространстве выявлена динамика структурообразования ЕТСЭ. Доказано присутствие в ЕТСЭ дефектов типа подвешенных групп, полостей, распределение ЕТСЭ по размерам и др., ухудшающие комплекс свойств эпоксиполимера. Установлен момент начала вклада циклообразования по механизмам (ЭГ+ПА) и этерификации (ЭГ+НО), выявлена доля этих реакций. Полученные результаты позволяют создать технологии изготовления линейных, разветвлённых и трёхмерных полимерных эпоксидных материалов.

Работа выполнена за счёт субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение Государственного задания № 0082-2014-0009, тема «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения», номер ЦИТТИС АААА-А17-1170 406 10 309-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бодулев А. В., Бодулева Н. В., Сивергин Ю. М., Усманов С. М. Моделирование методом Монте-Карло отверждения системы диэпоксид-диамин в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента. Структурообразование. Уфа: Гилем, 2013. Часть 1. 134 с.
2. Сивергин Ю. М., Бодулев А. В., Киреева С. М., Усманов С. М. К теории кинетики отверждения и структурообразования систем диэпоксид-диамин с образованием линейных макромолекул // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 2. С. 296-304.
3. Сивергин Ю. М., Бодулев А. В., Ухова Н. В., Киреева С. М., Усманов С. М. К теории кинетики отверждения и структурообразования систем диэпоксид-диамин // Украинский химический журнал. 2016. Т. 82, № 5. С. 53-63.
4. Бодулев А. В. Моделирование процесса отверждения системы диэпоксид-диамин методом Монте-Карло: дис. канд. физ.-мат. наук. Бирск, 2016. 118 с.

To the theory of the curing kinetics of the diepoxy-primary diamine. the condensation, etherification and cyclization reactions

¹Bodulev A. V., ²Syvergin Yu. M., ²Kireeva S. M., ¹Usmanov S. M.

¹ Birk Branch of Bashkir State University, Birk, Russia

² Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

SUMMARY. For the first time in the world, through the numerical experiment (Monte Carlo method), within the framework of a single structural element and a single three-dimensional structural element, kinetic dependences of curing of the diepoxy-primary diamine (DE-PA) system were obtained. Options investigated $k_1 = k_3$, $k_1 = 25k_3$, $k_1 = k_3 = k_{1c}$, $k_1 = k_3 = k_{3c}$, $k_1 = k_3 = k_{1c} = k_{3c}$, $k_1 = 25k_3 = k_{1c} = 25k_{3c}$, where k_i – step condensation reaction rate constants (k_1) and esterification (k_3), k_{1c} and k_{3c} – same, but in case of cycling. The relative position of the conversion curves (α) versus time (t) was revealed. If k_1 and k_3 are equal, the curves $\alpha_3(t)$ lie above the curves $\alpha_1(t)$, but when k_3 decreases by a factor of 25, the curves change places. Snapshots of the formation of structures in 2D space were obtained for different modes of curing the system (EG + PA). At $k_1 = k_3$, the structures contain the predominant number of C-O-C units, and at $k_1 = 25k_3$, epoxyamine fragments predominate. The larger the proportion of C-O-C-links in the ETCЭ core, the more pronounced is the phenomenon of internal synthetic plasticization of the epoxy polymer. The fragmented and functional compositions of the ESE and ETSE and their GMP are described. The method of visualization in 3D-space revealed the dynamics of structural formation of the UTSE. The presence of defects of the type of suspended groups, cavities, size distribution of the UTSE, etc., deteriorating the complex properties of the epoxy polymer has been proved in the UTFS. The moment of the onset of the contribution of cycling by the mechanisms (EG + PA) and esterification (EG + HO) was established, and the proportion of these reactions was revealed. The results obtained allow us to create manufacturing technologies for linear, branched and three-dimensional polymeric epoxy materials.

KEYWORDS: unitary structural element, unitary three-dimensional structural element, diepoxy, diamine, cure kinetics, macrochain of epoxypolymer, structural formation, granulometric distribution, visualization of structure.

REFERENCES

1. Bodulev A. V., Boduleva N. V., Sivergin Yu. M., Usmanov S. M. *Modelirovanie metodom Monte-Karlo otverzheniya sistemy diepoksida-diamina v ramkakh formirovaniya edinichnogo trekhmernogo strukturnogo elementa. Strukturoobrazovanie* [The modeling of the Monte Carlo method of curing system diepoxy-diamine in the frame forming unitary three-dimensional structural element. Structure forming]. Ufa: Gilem Publ., 2013. Part 1. 134 p.
2. Sivergin Yu. M., Bodulev A. V., Kireeva S. M., Usmanov S. M. K teorii kinetiki otverzheniya i strukturoobrazovaniya sistem diepoksida-diamina s obrazovaniem lineynykh makromolekul [To the theory of the curing kinetics and formation structure of the diepoxy-diamine system with the formation the linear macromolecules]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 2, pp. 296-304.
3. Sivergin Yu. M., Bodulev A. V., Ukhova N. V., Kireeva S. M., Usmanov S. M. K teorii kinetiki otverzheniya i strukturoobrazovaniya sistem diepoksida-diamina [To the theory of the curing kinetics and formation structure of the system diepoxy-diamine]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], 2016. vol. 82, no. 5, pp. 53-63.
4. Bodulev A. V. Modelirovanie protsessa otverzheniya sistemy diepoksida-diamina metodom Monte-Karlo [The modeling by the method Monte Carlo of the curing process of the system diepoxy-diamine]: dis. kand. fiz.-mat. nauk. Birk, 2016. 118 p.

Бодулев Александр Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры Высшей математики и физики, Бирский филиал БГУ, тел. (8-917) 42-20-193, e-mail: linkey.ru@mail.ru

Сивергин Юрий Михайлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, тел. (8-495) 939-72-64, e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Киреева Светлана Михайловна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, тел. (8-495) 939-72-64, e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Усманов Салават Мударисович, доктор физико-математических наук, директор Бирского филиала БГУ, тел. (8-917) 42-20-193, e-mail: usm@birsk.ru