

УДК 541.64:547(415+553)\*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ:  
ДИАМИНАМИ В УСЛОВИЯХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА  
РЕАКЦИИ**

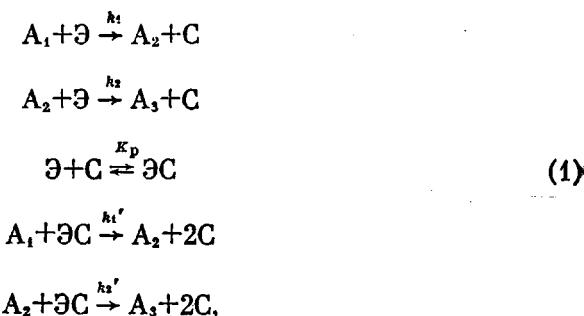
*Давтян С. П., Арутюнян Х. А., Шкадинский К. Г.,  
Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.*

Проведен теоретический анализ и сопоставление с экспериментом кинетики отверждения эпоксидных олигомеров аминами в режиме распространения фронта реакции. Рассмотрено влияние начальных условий на стационарную скорость распространения фронта, максимальную скорость и на время установления стационарной скорости.

Ранее [1] нами было показано, что процесс отверждения эпоксидных олигомеров под действием аминов может протекать в режиме распространения фронта реакции.

В данной работе на примере реакции эпоксидановых олигомеров с ароматическими аминами, кинетические параметры которой были получены нами ранее [2, 3], проведен теоретический анализ кинетики отверждения в режиме распространения фронта реакции и рассмотрено влияние начальных условий на стационарную скорость распространения фронта  $v$ , максимальную скорость  $(dT/dt)_{\max}$  и на времена установления стационарной скорости распространения фронта  $t$ .

В работах [2, 3] было показано, что кинетика отверждения эпоксидановых олигомеров (ЭД-20, ЭД-6 и др.) под действием ароматических аминов (*m*-фенилендиамин) в адиабатическом режиме описывается кинетической схемой, учитывающей некаталитическое и каталитическое взаимодействие эпоксидных групп с первичными и вторичными аминогруппами.



где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  — первичные, вторичные и третичные аминогруппы,  $\Theta$  и  $C$  — эпоксидные и гидроксильные группы соответственно,  $\Theta C$  — комплекс  $\Theta$  с  $C$ .

Кинетические уравнения, описывающие процесс отверждения по схеме (1), могут быть записаны следующим образом:

$$dA_1/dt = -k_1(T)A_1\Theta - k_1'(T)A_1\Theta C \quad (2)$$

$$dY/dt + dA_1/dt = A_2 \mathcal{E} \left[ k_2(T) + k'_2(T) \frac{\mathcal{E}C}{\mathcal{E}} \right]$$

К системе (2) следует добавить уравнения материальных балансов

$$\begin{aligned} A_3 &= A_1 + Y + \mathcal{E}C - A_0 \\ A_2 &= Y - 2A_3 - \mathcal{E}C \\ C &= \mathcal{E} + 2Y - \mathcal{E}_0 + C_0 + 2\mathcal{E}C \\ Y &= \mathcal{E}_0 - \mathcal{E} - \mathcal{E}C (\mathcal{E}C = K_p \mathcal{E}) \end{aligned} \quad (3)$$

со следующими начальными условиями:  $t=0$ ,  $A_1=A_{10}$ ,  $\mathcal{E}=\mathcal{E}_0$  и  $A_2=Y=0$ .

Для реакции, протекающей в условиях распространения фронта реакции, к системе (2) следует добавить уравнение теплопроводности, которое для случая одномерной модели при условии, что тепловой эффект  $Q$ , удельная теплоемкость  $C$ , плотность  $\rho$  и теплопроводность  $\lambda$  не зависят от температуры, вязкости и состава реакционной среды \*, имеет вид

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \frac{dY}{dt} \quad (4)$$

Начальные и краевые условия для уравнения (4) следующие:

$$\begin{aligned} t=0; \quad T(x) &= T_0 \\ x=0; \quad T(x=0) &= T_n \\ x=h; \quad dT/dx|_{x=h} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $x$  — координата реакции в пространству,  $T_0$  и  $T_n$  — соответственно начальная температура и температура инициирования реакции,  $h$  — длина отверждаемого образца.

Систему дифференциальных уравнений (2)–(5) решали на ЭВМ. Методы решения такого рода задач представляют самостоятельный интерес, здесь же мы отметим лишь, что в основу алгоритма решения была положена неявная четырехточечная схема для уравнения теплопроводности и неявная линеаризованная схема для кинетической части системы. Расчетный алгоритм учитывал структуру решения (теплообмен в заполимеризованной части, существенные изменения параметров в относительно узкой волне полимеризации и адиабатический режим ( $\lambda=0$ ) для исходной смеси), при этом было обеспечено автоматическое выполнение всех балансов системы.

Для расчета использовали значения кинетических, термодинамических и теплофизических параметров, определенных в работах [1–3]. Из рис. 1 видно, что по координате  $x$  наблюдаются две зоны реакции. Первая зона, соответствующая малым  $x$ , характеризуется неустановившимся режимом распространения фронта реакции. В этой зоне величины максимальной скорости и скорость распространения фронта меняются с  $x$ . Вторая зона соответствует установившемуся режиму, т. е. стационарному распространению фронта реакции, где как  $v$  так и  $(dT/dt)_{\max}$  принимают стационарные значения.

Из рис. 1, б видно, что после установления стационарной скорости фронта в каждом узком слое реагирует одно и то же количество эпоксидных групп, при этом наблюдаемой максимальной температуре реакции (рис. 1, а) соответствует полное превращение эпоксидных групп (рис. 1, б).

Влияние начальной концентрации  $A_1$  на  $v$ ,  $\tau$  и  $(dT/dt)_{\max}$  представлено на рис. 2, а. При малых концентрациях  $A_{10}$  зависимость  $v$ ,  $\tau$ ,  $(dT/dt)_{\max}$  от  $A_{10}$  довольно сильная, однако, начиная с концентрации  $A_{10}=6$  моль/л, эти величины практически уже не зависят от  $A_{10}$ . Подобный же характер (рис. 2, б) имеет зависимость  $v$ ,  $\tau$  и  $(dT/dt)_{\max}$  от концентрации  $\mathcal{E}_0$ . Из

\* Этот вопрос более подробно обсужден ранее [2, 3].

рис. 2 можно определить порядок стационарной скорости распространения фронта от  $A_{10}$  и  $\mathcal{E}_0$ :  $v \sim A_{10}^{0,65} \cdot \mathcal{E}_0^{0,8}$ , что подтверждается найденной в работе [1] экспериментальной зависимостью. Как видно из рис. 2, а, с экспериментальными данными [1] (точки) хорошо согласуются также и вычисленные (сплошные линии) значения  $v$  и  $(dT/dt)_{\max}$ . Наблюдаемое согласие с экспериментальными данными свидетельствует, с одной стороны, в пользу того, что кинетическая схема (1), предложенная в работах [2, 3], правильно отражает основные кинетические закономерности отверждения

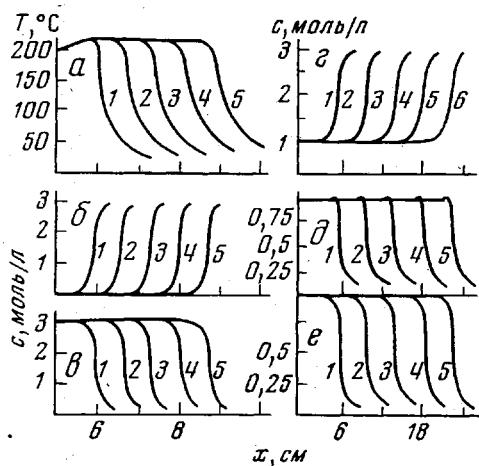


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры (а) и концентраций с эпоксидных (б), гидроксильных групп (в), первичных (г), вторичных (д) и третичных аминов (е) от координаты реакции.  $A_{10}=3$ ,  $\mathcal{E}_0=3,2$  моль/л, время, сек.: 75 (1), 150 (2), 230 (3), 320 (4), 440 (5), 490 (6). Здесь и на рис. 2—5  $T_0=60$ ;  $T_c=200$

Рис. 2. Зависимость  $v$  (1),  $(dT/dt)_{\max}$  (2) и  $\tau$  (3) от  $A_{10}$  (а) и  $\mathcal{E}_0$  (б):  $\mathcal{E}_0=3$  моль/л (а);  $A_{10}=3$  моль/л (б)

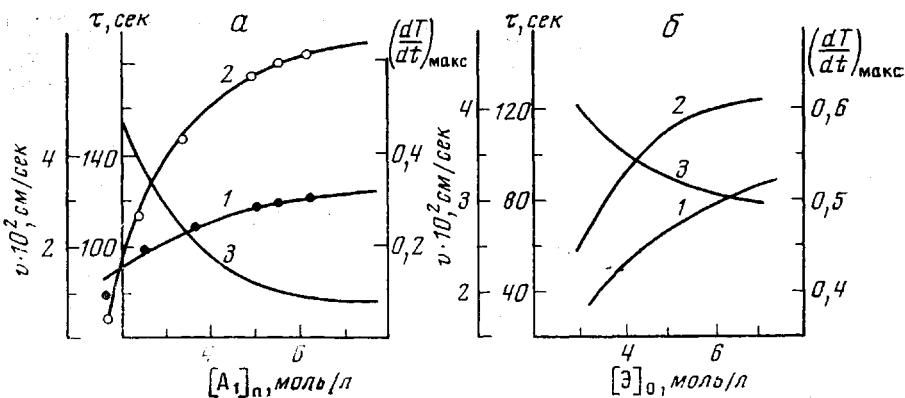


Рис. 2

эпоксидаиновых олигомеров под действием ароматических аминов в адабатическом режиме, а определенные значения кинетических и теплофизических констант соответствуют истинным; с другой — о правильности сделанного выше предположения слабой зависимости величин  $Q/C_p$  и  $\lambda/C_p$  от температуры и глубины реакции.

В работе [3] было показано, что наблюдаемая разница скорости отверждения эпоксидаиновых олигомеров с различными молекулярными массами обусловлена лишь различием в содержании гидроксильных групп  $C_2$  в этих олигомерах. Поэтому представляло интерес, варьируя концентрации добавок гидроксильных групп, выяснить влияние молекулярной массы исходного эпоксидаинового олигомера на  $v$ ,  $\tau$ ,  $(dT/dt)_{\max}$ .

Оказалось, что при одной и той же концентрации эпоксидных групп величина  $v$  практически не зависит от  $C_2$ . С увеличением  $C_2$   $(dT/dt)_{\max}$  расчет, а величина  $\tau$  зависит от  $C_2$  лишь при малых добавках (рис. 3, а). Сравн-

нение полученных зависимостей рис. 3, а дает возможность судить о значениях  $v$ ,  $\tau$ ,  $(dT/dt)_{\max}$  для эпоксидиановых олигомеров разной молекулярной массы. Так, поскольку добавки С не влияют на  $v$ , то с увеличением молекулярной массы исходного эпоксидианового олигомера величина  $v$  должна падать (рис. 2, б) в соответствии с уменьшением концентрации эпоксидных групп в этих олигомерах. Величина  $\tau$  меняется примерно от 70 до 100 сек. при изменении содержания гидроксильных групп в олигомерах от 0 до 1 моль/л. Такое содержание гидроксильных групп соответствует олигомерам от ЭД-20 до ЭД-16. Для этих олигомеров концентрация

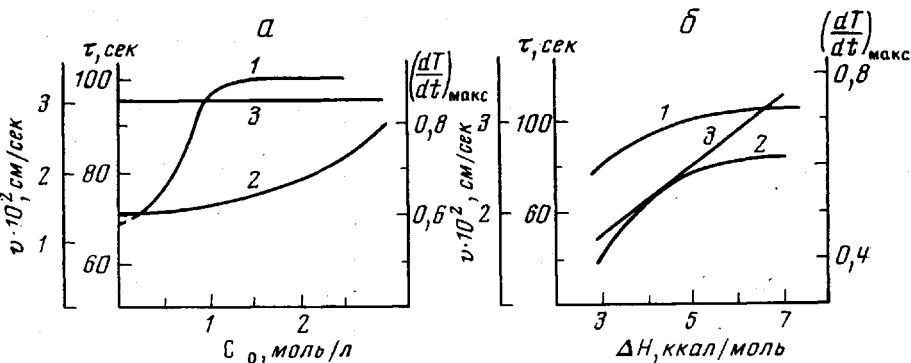


Рис. 3. Влияние  $C_0$  (а) и  $\Delta H$  (б) на  $v$  (1),  $(dT/dt)_{\max}$  (2) и  $\tau$  (3);  $A_0 = \Theta_0 = 3$  моль/л.

$\Theta_0$  меняется в интервале 5,8–6 моль/л. При таком изменении  $\Theta_0$ , как видно из рис. 2, б, величина  $\tau$  меняется на 10 сек. А это означает, что величина  $\tau$  должна расти для олигомеров с молекулярной массой до 600–700 и уже после этого падать пропорционально уменьшению  $\Theta_0$ .

Анализ показывает также, что при увеличении молекулярной массы олигомера величина  $(dT/dt)_{\max}$  должна уменьшаться.

Очевидно, что полученные закономерности справедливы не только при отверждении эпоксидиановых олигомеров в режиме распространения фронта реакции под действием *m*-фенилендиамина, но и для других ароматических аминов и эпоксидных смол, для которых значения кинетических, термодинамических и теплофизических параметров слабо отличаются от приведенных. Для других же систем в случае существенного различия указанных параметров закономерности могут быть иными. Для выяснения этого вопроса системы уравнений (2)–(5) проанализированы при варьировании кинетических и термодинамических параметров некоторых реакций кинетической схемы (1).

На рис. 3, б представлена зависимость  $v$ ,  $\tau$  и  $(dT/dt)_{\max}$  от энтальпии  $\Delta H$  реакции образования комплексов ЭС. Видно, что значение  $\Delta H$  слабо влияет на  $v$ , величина  $(dT/dt)_{\max}$  зависит от  $\Delta H$  лишь при малых значениях, а  $\tau$  растет линейно. Следует также отметить, что при всех разумных значениях  $\Delta H$  в системе устанавливается стационарное распространение фронта реакции.

Варьирование энергии активации  $E_1$  некаталитической реакции раскрытия эпоксидных циклов показывает (рис. 4), что с увеличением  $E_1$   $v$  и  $(dT/dt)_{\max}$  растут, а  $\tau$  меняется антибатно  $v$  и  $(dT/dt)_{\max}$ . Подобное изменение  $\tau$  связано с тем, что при малых  $E_1$  при заданной температуре в близлежащих слоях (по координате  $x$ ) реакция идет благодаря теплопроводности из зоны реакции в соседние слои, а в далеких слоях развитие реакции отверждения может происходить одновременно как в режиме распространения фронта реакции, так и в адиабатическом режиме.

При малых значениях энергии активации  $E_1$  систему дифференциальных уравнений (2)–(5) анализировали с учетом развития реакции в объе-

ме в адиабатическом режиме по уравнению

$$C_P \frac{dT}{dt} = Q \frac{dY}{dt}, \quad (6)$$

где при  $t=0 T=T_0$ .

Анализ системы уравнений (2) – (6) в графическом виде представлен на рис. 5. Как и следовало ожидать, часть реакционной среды отверждается в режиме распространения фронта реакции (левая часть пунктирной линии), а другая – в адиабатическом режиме (правая часть пунктирной кривой). Очевидно, что в таких случаях скорость распространения фронта

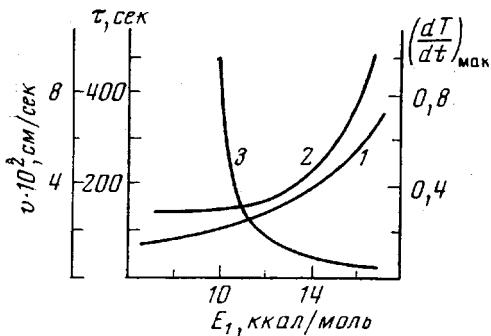


Рис. 4

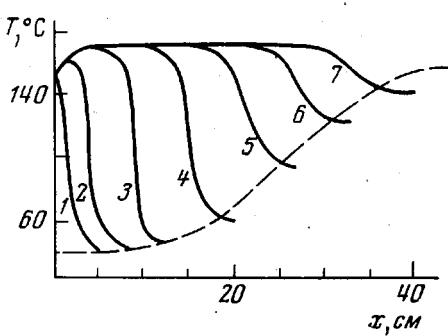


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $v$  (1),  $(dT/dt)_{\max}$  (2) и  $\tau$  (3) от  $E_1$ ;  $A_0 = Э_0 = 3 \text{ моль/л}$

Рис. 5. Профиль изменения температуры по координате  $x$  при  $A_0 = Э_0 = 3 \text{ моль/л}$ ;  $E_1 = 6 \text{ ккал/моль}$ . Время, сек.: 53 (1), 120 (2), 160 (3), 450 (4), 500 (5), 570 (6), 655 (7)

реакции носит существенно нестационарный характер и наблюдается за- тухающее распространение фронта реакции. При еще более низких значениях  $E_1$  зона адиабатической реакции расширяется, и весь процесс отверждения может протекать в адиабатическом режиме.

Аналогичную роль играет и начальная температура реакционной смеси.

Из приведенных результатов следует, что необходимым условием уст- новления стационарной скорости распространения фронта реакции для процессов отверждения эпоксидных олигомеров, как и в случае процессов полимеризации [4], является выполнение такого соотношения между ско-ростями распространения фронта  $v$  и скоростью самой реакции  $w$ , когда  $v > w$ .

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
31 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- Х. А. Арутюнян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 223, 657, 1975.
- Х. А. Арутюнян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А16, 2115, 1974.
- Х. А. Арутюнян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А17, 289, 1975.
- Г. Г. Алексанян, Х. А. Арутюнян, В. Л. Боднева, С. П. Давтян, Э. В. Прут, Б. А. Ро- зенберг, К. Г. Шкадинский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А17, 913, 1975.