

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. В. В. Кузнецов, О. С. Матюхина, М. И. Силинг

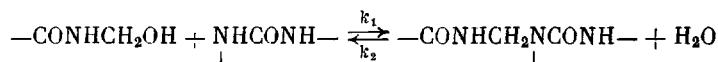
**О ФОРМИРОВАНИИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ
СТРУКТУРЫ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ
ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ**

Предложена математическая модель колебательных процессов отверждения карбамидоформальдегидных смол, учитывающая пространственную неоднородность процессов образования — распада доменов. На основе анализа модели показано, что в процессе отверждения формируется волновая пространственно-временная структура.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования колебаний и волн в химических системах. Наиболее распространенные явления этого класса связаны с особенностями протекания гетерогенных процессов, в частности процессов неравновесных фазовых переходов [1]. С подобными процессами связан и недавно открытый [2, 3] колебательный характер отверждения карбамидоформальдегидных смол (КФС). Предложенный в работе [3] механизм отверждения основан на трех положениях: 1) отверждаемые КФС как типично аморфные полимеры содержат упорядоченные надмолекулярные структуры — домены и области с неупорядоченной структурой; 2) термодинамическая стабильность доменов зависит от длины цепи олигомеров; при величинах длины цепи, больших критического значения, домены являются стабильной структурой, при меньших — стабильна неупорядоченная структура; 3) активность веществ и групп, участвующих в химических реакциях отверждения и обратных реакциях гидролиза, различна в доменах и неупорядоченных областях смолы. Показано, что математическая модель отверждения, соответствующая предложенному механизму и предполагающая равномерное распределение всех параметров смолы по объему, имеет колебательные решения.

В то же время известно [4], что процессы перестройки надмолекулярной структуры в полимерных системах, подобно процессам плавления — кристаллизации, характеризуются существенной пространственной неоднородностью. В настоящей работе на основе предложенного в работе [3] механизма отверждения КФС рассмотрено влияние этой неоднородности на формирование пространственно-временной структуры отверждаемых смол.

Математическая модель [3] учитывает основную реакцию отверждения — взаимодействие метилольных групп с иминовыми группами



При этом предполагается, что в неструктурированных областях смолы можно прећебречь скоростью реакции гидролиза по сравнению со скоростью прямой реакции, а в доменах — скорость прямой реакции по сравнению со скоростью гидролиза. Тогда для малого диапазона изменения концентраций уравнение закона действующих масс можно записать в виде

$$\frac{\partial M}{\partial \tau} = -k_1 g_1 M_0 H_0 (1-z) + k_2 f_2 W_0 L_0 z = -a + qz, \quad (1)$$

где M , H , L и W – концентрации метиольных и иминных групп, метиленовых мостиков и воды; параметры с индексом «0» обозначают величины концентраций, соответствующие критической длине олигомеров; k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций; g_1 – коэффициент активности метиольных групп в неструктуреированной смоле; f_2 – коэффициент активности воды в доменах; τ – время; $a = -k_1 g_1 M_0 H_0$; $q = a + k_2 f_2 W_0 L_0$; x – степень структурирования смолы ($z=1$ соответствует максимально структурированной смоле (идеальному домену), $z=0$ – полностью неструктуреированной смоле). В процессе образования домена в некоторой пространственной точке параметр z непрерывно изменяется от 0 до 1. Величины M и z являются функциями времени и пространственных координат.

Уравнение, описывающее процессы образования – распада доменов в малом диапазоне изменений величин z и M , предложенное в работе [3], имеет вид

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = p(M_0 - M), \quad (2)$$

где p – константа скорости образования – распада доменов (при $M < M_0$ домены образуются, при $M > M_0$ – распадаются). В работе [3] при описании брутто-кинетики предполагали, что p является постоянной величиной для всего объема смолы. Однако для более детального описания процесса это предположение является слишком грубым.

Согласно общепринятым представлениям, процессы перестройки надмолекулярных структур, как и процессы изменения фазовых состояний системы, протекают следующим образом. При наличии условий, обеспечивающих возможность образования новой структуры (в нашем случае $M < M_0$ – для образования доменов и $M > M_0$ – для распада доменов) в центрах, представляющих собой области контакта смолы с наполнителем или области, характеризующиеся повышенными внутренними напряжениями, появляются зародыши новой структуры. Поверхность зародышей является границей раздела новая структура – старая структура. Граница раздела движется от центров образования новой структуры в объем смолы.

Таким образом, новая структура может самопроизвольно образовыватьсь только в центрах ее образования, т. е. коэффициент p в уравнении (2) отличен от 0 только для этих областей. При этом в центрах образования новой структуры зависимость величин M и z от времени определяется решениями системы уравнений (1), (2) [3]

$$M = F_1(\tau) = M^* \cos \sqrt{qp} \tau + \sqrt{q/p} z^* \sin \sqrt{qp} \tau + M_0 \quad (3)$$

$$z = F_2(\tau) = z^* \cos \sqrt{qp} \tau - \sqrt{p/q} M^* \sin \sqrt{qp} \tau + z_0$$

Здесь M^* и z^* – начальные малые отклонения величин M и z от значений M_0 и $z_0 = a/q$. Для всего остального объема смолы $p=0$.

В настоящее время в литературе отсутствуют устоявшиеся представления о кинетике структурообразования в аморфных полимерах. В связи с этим для описания процесса образования новой структуры в объеме смолы за счет движения границы раздела структур мы использовали уравнение типа уравнения конвективного переноса

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = -v \operatorname{grad} z \quad (4)$$

Проведенная аналогия между указанным процессом и процессом конвективного (поршневого) переноса вещества не является теоретически строго обоснованной, но соответствие качественной картины движения границы раздела структур в первом случае и профиля концентрации во втором – очевидно. Поэтому рассматриваемая ниже модель, на наш взгляд, способна описать качественную картину анализируемого процесса отверждения.

В уравнении (4) v – вектор скорости распространения фронта раздела структур. В случае изотропности свойств смолы вектор v коллинеарен вектору $\operatorname{grad} z$ и может быть представлен в виде

$$v = -ur, \quad r = \frac{(M_0 - M) \operatorname{grad} z}{|(M_0 - M) \operatorname{grad} z|}, \quad (5)$$

где r — единичный вектор, имеющий направление $\text{grad } z$, u — модуль v . При $M < M_0$ граница раздела структур движется в направлении, противоположном направлению вектора $\text{grad } z$, т. е. область, характеризующаяся большими значениями z , захватывает область, характеризующуюся малыми значениями z (на границе образуется доменная структура). При $M > M_0$ на границе раздела доменная структура разрушается и неструктурная область смолы захватывает область доменов.

С учетом сказанного выше и соотношений (4), (5) уравнение, описывающее закономерности образования — распада доменов в объеме смолы, может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = u(M_0 - M) \left| \frac{\text{grad } z}{M_0 - M} \right| \quad (6)$$

Система уравнений (1), (6) в совокупности с условиями (3), определяющими значения M и z в центрах образования новой структуры, описывает отверждение КФС, протекающее по механизму, предложенному в работе [3], с учетом пространственной неоднородности процессов образования — распада доменов. Модуль вектора скорости распространения фронта образования новой структуры u в общем случае может зависеть от значений M , z и $|\text{grad } z|$.

В цели настоящей работы не входит постановка и изучение задачи решения системы (1), (3), (6) в общем случае. Рассмотрим решение указанной задачи в одном из наиболее простых случаев. Будем предполагать, что смола представляет собой вертикально расположенную пластину толщиной D (рисунок). При этом длина и высота пластины во много раз превышают ее толщину и $|\text{grad } z| = |\partial z / \partial x|$, где x — пространственная координата, направленная по толщине пластины. Будем считать, что левая плоскость, ограничивающая пластину, является центром образования новой структуры и на ней величины M и z принимают значения (3). Одним из наиболее распространенных допущений при решении задач кинетики кристаллизации сплошных сред является допущение о постоянстве скорости движения фронта кристаллизации при постоянном переохлаждении на фронте [6]. Мы также будем предполагать, что $u = \text{const}$.

При этом система уравнений (1), (6) имеет решение типа бегущей волны, удовлетворяющее условиям (3) на левой границе, вида

$$\begin{aligned} M &= F_1(\tau - x/u) \\ z &= F_2(\tau - x/u) \end{aligned} \quad (7)$$

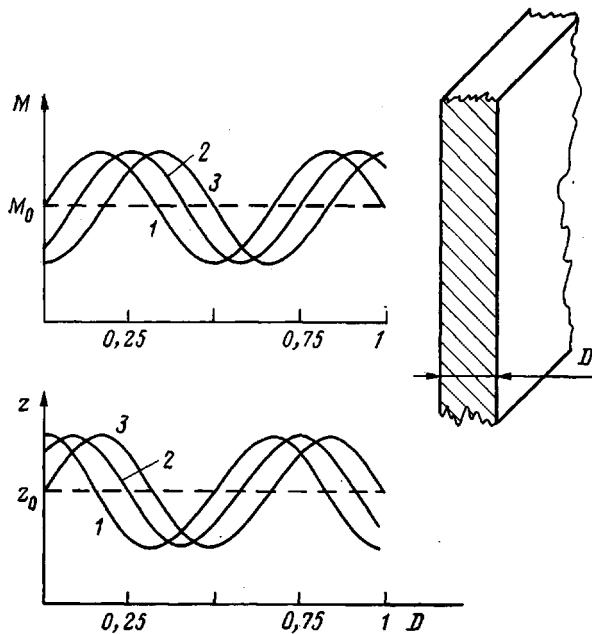
Расчеты, проведенные на ЭВМ с помощью численных методов решения уравнений гиперболического типа [7], показывают, что вне зависимости от начальных данных решение поставленной задачи при больших значениях τ описывается соотношениями (7). Заметим, что на решении (7) соблюдается условие знакопостоянства величины $\frac{\partial z / \partial x}{M_0 - M}$, что позволяет

опустить знак модуля в уравнении (6). При этом система уравнений (1), (6) эквивалентна известному линейному уравнению второго порядка гиперболического типа [8]

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \tau^2} = u \frac{\partial^2 M}{\partial \tau \partial x} \quad (8)$$

Графики изменения величин M и z (7) по толщине пластины при различных значениях времени приведены на рисунке. Видно, что в отверждаемой смоле формируются области с повышенным содержанием метильных групп и пониженным их содержанием, а также области с повышенной и пониженной степенью структурирования. Эти области в зависимости от времени отверждения перемещаются по объему смолы. Их ширина d составляет

$$d = 2u/T = \sqrt{qp}/\pi, \quad (9)$$



Зависимости величин M и z от x ($d=D/3$). 1 — $\tau=\tau_0$; 2 — $\tau=\tau_0+d/4u$; 3 — $\tau=\tau_0+d/2u$

где T — период колебаний функций (3) [3]. Средние по пластине значения M и z описываются соотношениями

$$M_{cp}(\tau) = \frac{1}{D} \int_D M(\tau, x) dx, \quad z_{cp}(\tau) = \frac{1}{D} \int_D z(\tau, x) dx \quad (10)$$

В реальных условиях отверждаемые смолы представляют собой трехмерную пространственную область с большим количеством центров образования новой структуры. Процессы образования — распада доменов, обусловленные влиянием отдельных центров, будут накладываться друг на друга. Однако каждый из центров в основном будет оказывать влияние на участки смолы, расположенные в непосредственной близости от него. Размер этих участков является аналогом толщины пластины в рассмотренном выше варианте отверждения. Качественная картина формирования структуры КФС в областях влияния каждого из центров образования новой структуры будет аналогична картине формирования структуры в рассмотренной пластине.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в процессе отверждения КФС формируется волновая пространственно-временная структура. Это влечет за собой важные следствия.

Первое — факт отсутствия колебаний во времени средних по областям влияния центров образования новой структуры и в целом по образцу параметров (M_{cp} и z_{cp}) в некоторой системе, подобной отверждаемым КФС, не означает отсутствия колебаний параметров в фиксированных точках образца (M и z). Так, из анализа зависимостей (3), (7) и (10) следует, что если величина областей влияния центров образования новой структуры в среде D (в рассмотренном случае — толщина пластины) и характерная величина областей неоднородности d являются величинами одного порядка или d во много раз превышает D , как это, по-видимому, имеет место в КФС, то колебания параметров среды в фиксированных точках могут привести к колебаниям во времени среднего по образцу значения этих параметров. Если величина D во много раз превышает величину d , то средние по образцу параметры практически не будут изменяться, несмотря на возможно значительные изменения параметров в фиксированных точках. Следовательно, в некоторых полимерных системах возможны

колебания во времени параметров в фиксированных точках, хотя экспериментальные данные о колебании средних по объему параметров отсутствуют.

Второе — предложенный механизм отверждения позволяет дать одно из возможных объяснений известного факта [4] — чередования в аморфных полимерах доменов и областей с практически неупорядоченной структурой.

В рамках предложенного механизма получена оценка для ширины домена d . Отметим, что значительные колебания степени структурирования z в фиксированных точках могут иметь место и при сколь угодно малых колебаниях концентраций M . Отношение амплитуд колебаний z и M определяется величиной $\sqrt{p/q}$ и в зависимости от значений p и q может изменяться от очень малых до очень больших величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колебания и бегущие волны в химических системах/Под ред. Филда Р., Бургера М. М., 1988. 720 с.
2. Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Шабадаш А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 403.
3. Кузнецов В. В., Матюхина О. С., Гурман И. М., Силинг М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 168.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 98.
5. Тихонов А. Н., Васильева А. Б., Свешников А. Г. Дифференциальные уравнения. М., 1985. С. 212.
6. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М., 1975. С. 25, 209.
7. Самарский А. А. Теория разностных схем. М., 1983. 616 с.
8. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М., 1977. 724 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
28.02.90

V. V. Kuznetsov, O. S. Matyukhina, M. I. Siling

ON THE FORMATION OF THE SPACE-TIME STRUCTURE IN VIBRATIONAL PROCESSES OF CURING OF CARBAMIDOFORMALDEHYDE RESINS

Summary

The mathematical model of vibrational processes of curing of carbamidoformaldehyde resins is proposed taking into account the space heterogeneity of domains formation — decay processes. From analysis of this model the formation of the wave space-time structure in the course of curing is shown.