

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА

Л.А. Комар, А.Л. Свистков, А.В. Кондюрин

Предложен математический аппарат кинетики формирования молекулярно-массового распределения, включающий в себя механизм полимеризации бифункциональной эпоксидной смолы и шестифункционального триэтилентетрамина.

Ключевые слова: эпоксидная смола, аминный отвердитель, отверждение, кинетическая модель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

Введение

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, благодаря уникальности своих свойств, имеют широкое применение в космической промышленности. Они обладают высокой прочностью и низким весом, что делает их наиболее перспективными в будущих больших конструкциях на орбите Земли и в дальнем космосе. Высокая радиационная стойкость позволяет использовать эти материалы как для создания космических объектов как на околоземных орбитах, так и планировать их использование на Луне и Марсе. В условиях открытого космоса эти объекты подвергаются действию высокого вакуума, потоку высокоэнергетических заряженных частиц, набегающему потоку атомарного кислорода и резким изменениям температуры от -150 до $+150$ °С. Особенное значение полимерных композиционных материалов связано со строительством больших конструкций непосредственно в космическом пространстве. Так, например, будущее лунных и марсианских обитаемых баз и развитие космической промышленности связано с разработкой технологии отверждения разворачиваемой конструкции. В связи с этим актуальность вопросов, связанных с изучением свойств таких материалов, не ослабевает.

В литературе имеется широкий спектр теоретических и экспериментальных работ, связанных с изучением кинетики отверждения эпоксидных смол [1–17]. В монографии [18] рассматриваются классификация и физикохимия эпоксидных олигомеров, структурная организация полимеров на их основе, процессы формирования полимерной сетки и микроструктуры. В работах [19–20] предложена методика, позволяющая целенаправленным изменением фракционного состава получать смесь эпоксидных олигомеров с заданным значением вязкости. Установлены три характерные стадии отверждения эпоксидных олигомеров, отверждаемых отвердителем аминного типа – триэтилентетрамином, определяемые их молекулярными характеристиками [21]. Данные по молекулярным характеристикам эпоксидных олигомеров и связь с их свойствами приведены в работе [22].

Широко представлены в литературе работы, относящиеся к вопросам, связанным с определением молекулярно-массовых распределений (ММР) макромолекул в различных полимерных композициях [23–25]. В работе [26] предложен комплекс критериев, определяющих степень достоверности расчета молекулярно-массового распределения полимеров и его параметров. В работе [27] предлагается методика расчета ММР полимеров, основанная на математической модели, вытекающей из кинетической схемы полимеризации. Однако данные методы и модели неприменимы, если требуется рассмотреть одновременно процессы кинетики химической реакции и испарения компонентов.

Предлагаемый нами в данной работе способ построения кривых ММР также основан на использовании результатов решения кинетической системы уравнений отверждения. Особенность разрабатываемой нами математической модели основана на специальном выборе начальных и

граничных условий. Испытуемым материалом является композит, полученный в результате химической реакции полимеризации бифункциональной эпоксидной смолы и шестифункционального триэтилентетраамина (ТЭТА).

Экспериментальное исследование отверждения эпоксидной смолы

Экспериментальные измерения процесса формирования эпоксидной смолы проводились с использованием спектральных и хроматографических методов. В экспериментах использовалась эпоксидная смола на основе Бисфенола А (ММ=374) и ТЭТА фирмы Aldrich. Компоненты смеси хранились в эксикаторе под отожженным хлоридом кальция в течение месяца при комнатной температуре перед экспериментом. Смесь готовилась в весовом соотношении эпоксидной смолы к отвердителю как 10:1. После приготовления смесь тщательно смешивалась в течение 30 минут в ротационном смесителе под вакуумом. Кинетика отверждения измерялась по колебательным спектрам инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света, что позволило регистрировать кинетику отверждения при временах реакции гораздо больших, чем время гелирования смеси, тогда как методы титрования ограничивались временем гелирования. Для регистрации спектров ИК смесь наносилась на стекла КВг между полиэтиленовыми пленками для исключения влияния соли бромида калия на реакцию. Однородная толщина смеси между стеклами обеспечивалась прокладкой из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм.

Спектры ИК-Фурье регистрировались на спектрометре Nicolet Magna 650 и Bruker IFS 66. Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} . Число сканов (50) выбиралось так, чтобы обеспечить низкий уровень шумов спектра и короткое время регистрации спектра (1 мин) намного меньше, чем время протекания реакции (10 ч). Для спектров комбинационного рассеяния капля смеси (около 100 мкл) наносилась на предметное стекло которое помещалось в спектрометр. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались на спектрометре HR800, Jobin Yvon, LabRam System 010 соединенным с микроскопом. Спектры возбуждались лазером с длиной волны $\lambda = 532,14 \text{ нм}$ при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ схеме засветки образца. Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} . Для регистрации и обработки спектров использовалось программное обеспечение LabRam. Реакция проводилась при комнатной температуре ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), стабилизированной в лаборатории. Концентрация эпоксидных групп измерялась по интенсивности линии 915 см^{-1} колебаний эпоксидных групп в спектре ИК поглощения (рис. 1).

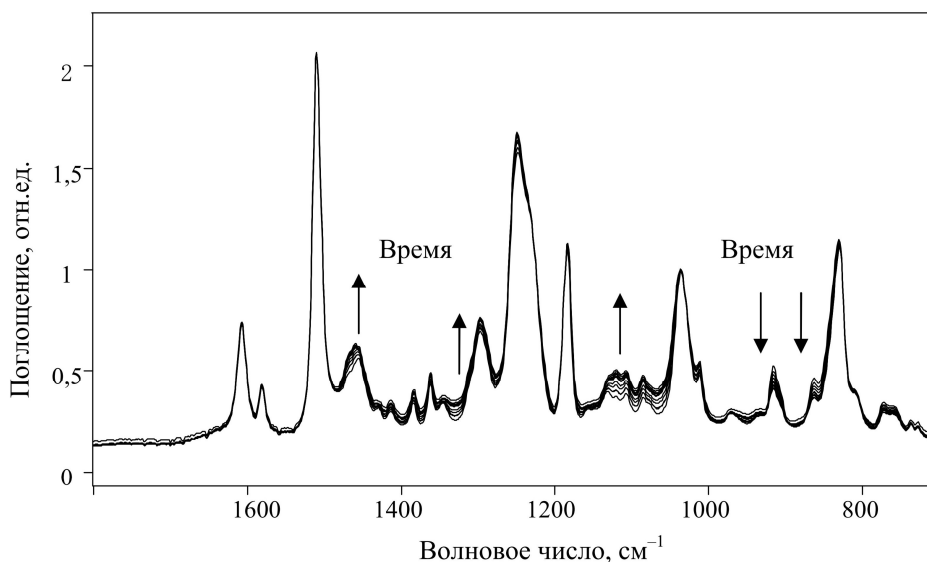


Рис. 1. Спектры ИК-Фурье пропускания эпоксидной смолы с триэтилентетраамином во время реакции отверждения. Стрелки указывают последовательность регистрации спектров со временем реакции

В спектре комбинационного рассеяния света анализ концентрации эпоксидных групп проводился по интенсивности линий 1134 см^{-1} , 1160 см^{-1} и 1430 см^{-1} , отнесенных к структурным колебаниям эпоксидного кольца и деформационным колебаниям С-Н групп, сопряженных с эпоксидным кольцом (рис. 2).

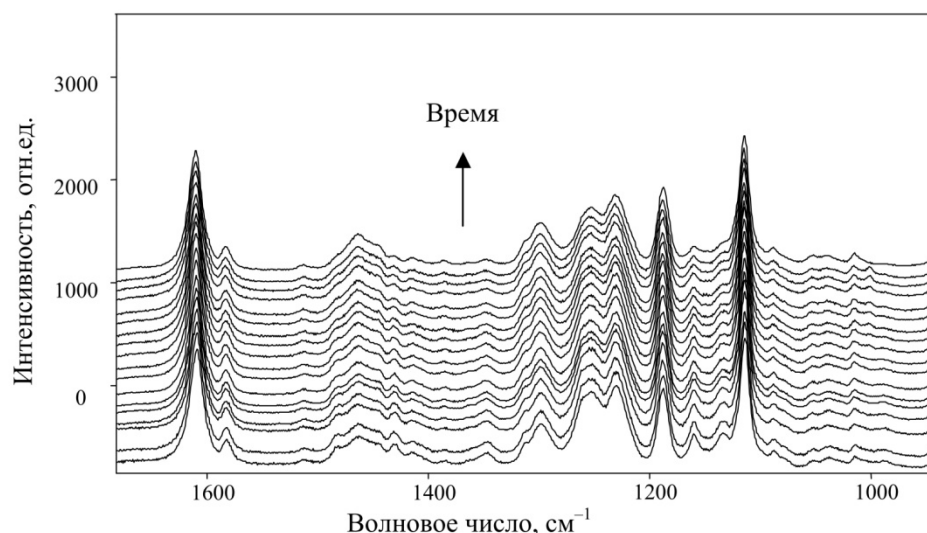


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света эпоксидной смолы с триэтилтетраамином во время реакции отверждения. Стрелки указывают последовательность регистрации спектров со временем реакции

Описание модели определения ммп промежуточных продуктов

При построении модели определения молекулярно-массового распределения промежуточных продуктов реакции отверждения эпоксидного композита предполагается, что имеется семь типов фрагментов ТЭТА молекул и три типа фрагментов эпоксиды. Тип фрагмента определяется количеством химических связей ТЭТА с эпоксидом. Последовательно опишем типы фрагментов ТЭТА молекул. Фрагменты нулевого типа – это молекулы исходного ТЭТА. Фрагменты первого типа – это молекулы ТЭТА, связанные с эпоксидными молекулами одной химической связью. Фрагменты 2, 3, 4 и 5-го типа определяются двумя, тремя, четырьмя и пятью химическими связями соответственно. И, наконец, фрагменты шестого типа – это молекулы ТЭТА с шестью химическими связями с эпоксидом. Аналогичное описание имеют три типа фрагментов эпоксиды. Тип фрагмента определяется количеством химических связей эпоксиды с ТЭТА. Фрагмент нулевого типа – это исходная несвязанная молекула эпоксиды. Фрагмент первого типа – это молекула эпоксиды, связанная одной химической связью с ТЭТА. Фрагмент второго типа – это молекула эпоксиды, связанная двумя химическими связями с ТЭТА. Реакция эпоксидного фрагмента нулевого типа с аминной группой приводит к исчезновению фрагмента этого типа и к появлению эпоксидного фрагмента первого вида. Реакция эпоксидного фрагмента первого типа с ТЭТА приводит к исчезновению фрагмента этого типа и к появлению эпоксидного фрагмента второго типа. Моделирование кинетики химической реакции отверждения композита сопровождалось определением величин n_i^{am} и n_j^{ep} , где n_i^{am} – количество молей ТЭТА фрагмента i -го типа в единице объема, каждая из которых к данному моменту времени соединена химическими связями с i эпоксидными группами, n_j^{ep} – количество молей эпоксидных фрагментов j -го типа в единице объема, каждая из которых к данному моменту времени соединена химическими связями с j фрагментами ТЭТА.

Предлагаемая в данной работе математическая модель для определения ММР количества молекул по массе m в момент времени t основана на использовании следующих величин: m_{am} и m_{ep} – массы соответственно одного блока амина и одного блока эпоксиды, $\alpha_i^{am}(t, m)$ – плотность распределения по массам у блоков ТЭТА с i химическими связями в момент времени t при значениях массы $m > 0$; $\alpha_i^{ep}(t, m)$ – плотность распределения по массам у блоков эпоксиды с i химическими связями в момент времени t при значениях массы $m > 0$. При этом $\alpha_i^{am}(t, m)$ и $\alpha_i^{ep}(t, m)$ равны 0 при $m \leq 0$. В дальнейшем для удобства проведения выкладок предполагалось, что m изменяется от $-\infty$ до $+\infty$. Определение плотностей $\alpha_i^{am}(t, m)$ и $\alpha_i^{ep}(t, m)$ осуществлялось с помощью следующей системы уравнений

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \alpha_0^{am}(t, m)}{\partial t} &= - \sum_{j=0}^1 K_{0j} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_0^{am}(t, m) \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1, \\
 \frac{\partial \alpha_i^{am}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} \int_0^m \alpha_{i-1}^{am}(t, m_1) \alpha_j^{ep}(t, m - m_1) dm_1 - \sum_{j=0}^1 K_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1, \quad i = 1 \div 5, \\
 \frac{\partial \alpha_6^{am}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^1 K_{5j} \int_0^m \alpha_5^{am}(t, m_1) \alpha_j^{ep}(t, m - m_1) dm_1, \\
 \frac{\partial \alpha_0^{ep}(t, m)}{\partial t} &= - \sum_{j=0}^5 K_{j0} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{am}(t, m_1) \alpha_0^{ep}(t, m) dm_1, \\
 \frac{\partial \alpha_1^{ep}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^5 K_{j0} \int_0^m \alpha_j^{am}(t, m - m_1) \alpha_0^{ep}(t, m_1) dm_1 - \sum_{j=0}^5 K_{j1} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{am}(t, m_1) \alpha_1^{ep}(t, m) dm_1, \\
 \frac{\partial \alpha_2^{ep}(t, m)}{\partial t} &= \sum_{j=0}^5 K_{j1} \int_0^m \alpha_j^{am}(t, m - m_1) \alpha_1^{ep}(t, m_1) dm_1.
 \end{aligned} \tag{1}$$

В этой системе уравнений присутствуют коэффициенты скорости химической реакции K_{ij} . Задание их значений следует оговорить особо. Их определение основывалось на согласовании экспериментальных данных спектров, представленных на рисунках 1 и 2, и численных данных математического моделирования кинетики отверждения эпоксидной смолы, подробно описанных в работе [28]. При этом на основе комбинаторного анализа использовались две константы k_a и k_b , учитывающие особенности химической реакции, а именно расположение реагирующих групп на концах или в середине молекул. В работе [28] представлены результаты моделирования кинетики изменения состава смеси при условии эквимольного соотношения реагирующих эпоксидных и аминных групп, то есть $n_0^{ep}(t_0) = 75\%$ и $n_0^{am}(t_0) = 25\%$ от общего количества молекул смеси. Предполагалось, что скорость химической реакции находится в прямой зависимости от вероятности сближения и правильной ориентации молекул реагирующих веществ относительно друг друга и что способность переориентации молекулы в пространстве зависит от ее массы и разветвленности. Для больших и разветвленных молекул вероятность при одной и той же температуре сориентироваться правильно для формирования активированного комплекса реакции ниже, чем у маленьких молекул. Кроме того, чем больше у молекул активных групп, способных формировать связи, тем больше вероятность того, что эти группы окажутся рядом друг с другом при встрече молекул, и тем выше вероятность появления новых химических связей. Все это учитывалось выбором коэффициентов K_{ij} . При этом предполагалось, что если компоненты реакционной смеси способны реагировать друг с другом четырьмя способами, то и скорость химической реакции между ними при прочих равных условиях будет в четыре раза выше, чем у молекул, способных реагировать друг с другом единственным образом. Соответствующий комбинаторный анализ нетрудно осуществить. В итоге получилось, что коэффициенты скорости химической реакции должны задаваться с использованием двух констант k_a , k_b , учитывающих особенности реакции (расположение реагирующих групп на концах или в середине молекул), и определяться равенствами: $K_{00} = 4k_a$; $K_{10} = 2k_a$; $K_{01} = 2k_a$; $K_{11} = k_a$; $K_{20} = 8k_b$; $K_{30} = 6k_b$; $K_{40} = 4k_b$; $K_{50} = 2k_b$; $K_{21} = 4k_b$; $K_{31} = 3k_b$; $K_{41} = 2k_b$; $K_{51} = k_b$. Константам образования связей k_a и k_b были, соответственно, присвоены значения 0,012 и 0,0024, при которых достигалось удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис. 3). На рис. 3 сплошной линией показан результат численного моделирования кинетики отверждения эпоксидной смолы, а именно изменение во времени отношения общей концентрации эпоксидных групп к их концентрации в начальный момент времени, характеризуемое величиной $(2 \cdot n_0^{ep}(t) + n_1^{ep}(t)) / (2 \cdot n_0^{ep}(t_0))$. Коэффициент 2 у концентрации n_0^{ep} учитывает тот факт, что эпоксидные фрагменты 0-го вида имеют две эпоксидные группы, не вступившие в химическую реакцию, в то время, как фрагменты 1-го вида – только одну.

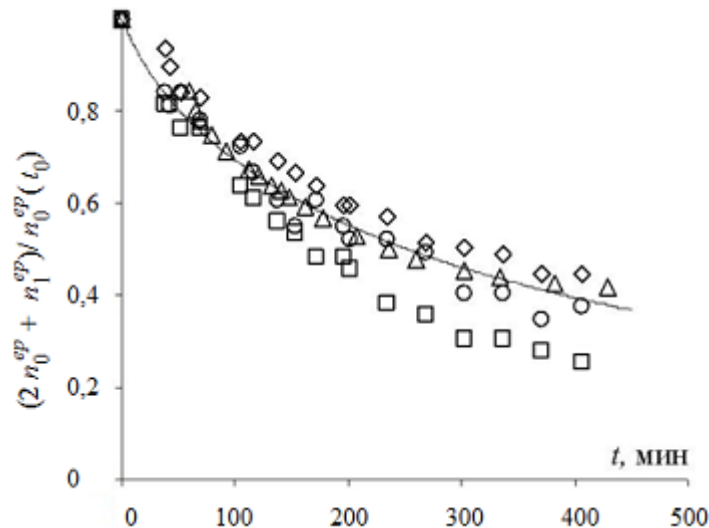


Рис. 3. Нормированная концентрация эпоксидных групп в процессе реакции отверждения эпоксидной смолы с триэтилтетраамином по интенсивности линий ИК-спектра (треугольники – линия 915 см^{-1}) и спектра комбинационного рассеяния света (кубики – линия 1134 см^{-1} , ромбы – линия 1160 см^{-1} , кружки – линия 1430 см^{-1}).
Сплошная линия – результат теоретического расчета реакции

При решении системы уравнений (1) следует иметь в виду, что слагаемые со знаком '+' в правой части системы уравнений оценивают образование молекул с массой m и, с другой стороны, слагаемые со знаком '-' оценивают исчезновение молекул с массой m . Плотности распределения по массам молекул $\alpha_i^{am}(t, m)$ и $\alpha_j^{ep}(t, m)$ связаны, соответственно, с объемными плотностями блоков ТЭТА, обозначенными величинами $n_i^{am}(t, m)$, и с объемными плотностями блоков эпоксиды, обозначенными величинами $n_j^{ep}(t, m)$. Эти связи представим следующими выражениями

$$n_i^{am}(t, m_2) - n_i^{am}(t, m_1) = \int_{m_1}^{m_2} \alpha_i^{am}(t, m) dm, \quad (2)$$

$$n_j^{ep}(t, m_2) - n_j^{ep}(t, m_1) = \int_{m_1}^{m_2} \alpha_j^{ep}(t, m) dm. \quad (3)$$

Рассматривая весь интервал распределения по массе m , получаем

$$n_i^{am}(t, \infty) = \int_0^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm, \quad (4)$$

$$n_j^{ep}(t, \infty) = \int_0^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, m) dm = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, m) dm. \quad (5)$$

При задании значений объемных плотностей блоков $n_i^{am}(t, \infty)$ и $n_j^{ep}(t, \infty)$ будут использоваться результаты решения кинетической системы уравнений отверждения, в которой эти величины обозначены, соответственно, n_i^{am} и n_j^{ep} . Правомерность такого способа задания величин $n_i^{am}(t, \infty)$ и $n_j^{ep}(t, \infty)$ продемонстрируем на преобразовании 2-го уравнения в системе уравнений (1). Проинтегрировав это уравнение по массе m на интервале от $-\infty$ до $+\infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \alpha_i^{am}(t, m)}{\partial t} dm = \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{i-1}^{am}(t, m_1) \alpha_j^{ep}(t, m - m_1) dm_1 dm -$$

$$\sum_{j=0}^1 K_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1 dm$$

получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm = \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{i-1}^{am}(t, m_1) dm_1 \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, \xi) d\xi \right) - \sum_{j=0}^1 K_{ij} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i^{am}(t, m) dm \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_j^{ep}(t, m_1) dm_1 \right).$$

С использованием выражений (5)–(6) это уравнение следует записать в виде

$$\frac{\partial n_i^{am}(t, \infty)}{\partial t} = \sum_{j=0}^1 K_{(i-1)j} n_{i-1}^{am}(t, \infty) n_j^{ep}(t, \infty) - \sum_{j=0}^1 K_{ij} n_i^{am}(t, \infty) n_j^{ep}(t, \infty).$$

Полученное уравнение полностью совпадает с кинетическим уравнением отверждения [28]. Аналогичным способом могут быть получены остальные уравнения системы (2).

Задание граничных условий (начального распределения) для решения системы уравнений ММР (2) сопровождалось следующими рассуждениями. Так как смола – это не определенная молекула, а набор молекул, то, согласно ее химической формуле (рис. 4), число n , в общем случае, произвольно.

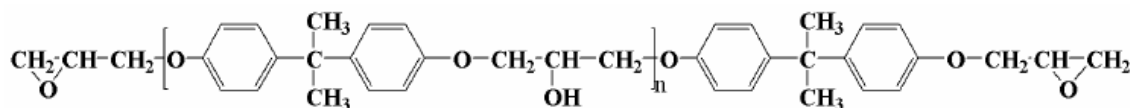


Рис. 4. Химическая формула эпоксидной смолы

В нашем случае этот набор молекул ограничен двумя их типами: с массой, соответствующей числу $n=0$, и с массой, соответствующей числу $n=1$. Это ограничение опирается на результаты хроматограммы ММР эпоксидной смолы [28]. Пики на рис. 5 соответствуют разным фракциям смолы, проходящим через колонку прибора. Площадь под кривой соответствует массе фракции. В качестве внутреннего стандарта для калибровки молекулярной массы использовался полистирол. К смоле относятся только 2 пика: пик 1 соответствует массе фракции с номером $n=0$ в формуле смолы, пик 2 соответствует фракции с номером $n=1$. Пики, соответствующие молекулярной массе $n=2$ и более, не обнаружены при данных параметрах измерения.

Описание полученных результатов

Численное значение начального распределения молекулярных масс (ММ) молекул определялось на основе экспериментальных данных. Представленная в работе [28] хроматограмма эпоксидной смолы без отвердителя показывает, что количество молекул с $n=0$ составляет 96 %, а молекул с $n=1$ – 4 %. В этом случае средняя ММ смолы должна быть равна 351, что значительно меньше, чем средняя масса, определенная по химической активности методом титрования (по количеству эпоксидных групп на молекулу), равная 374. Если принять, что кроме $n=0$ и $n=1$ других молекул нет, как показывает хроматограмма, и рассчитывая их массовое соотношение, исходя из средней массы смолы, то получаем, что молекулы с $n=0$ составляют 88 % и молекулы с $n=1$ – 12 %. С другой стороны, часть концевых эпоксидных групп может не определяться химически и тогда измерения ММ по активности эпоксидных групп дают завышенное значение ММ, что и наблюдается. Исходя из результатов двух методов для расчета принималось, что молекул с $n=0$ в смоле 90 % и молекул с $n=1$ – 10 % с точностью оценки 5 %.

Для определения плотностей распределения $\alpha_i^{am}(t, m)$ и $\alpha_j^{ep}(t, m)$ при решении системы уравнений (1) использовались граничные условия, опирающиеся на результаты хроматограммы ММР эпоксидной смолы с различной концентрацией отвердителя и данные спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии и вязкости реакционной смеси. В качестве начального распределения молекулярных масс компонент реакции использовалось гауссово распределение с параметрами: $\alpha_0^{am}(t=0, m_1)=146$ а.е.м., $\alpha_0^{ep}(t=0, m_1)=340$ а.е.м. и $\alpha_1^{ep}(t=0, m_1)=624$ а.е.м. Полуширина пиков хроматограммы была использована для определения полуширины разброса молекулярной массы при начальном распределении, что равнялось 25 а.е.м.

Доля молекул ТЭТА во фракции составляла 25 %, а доли молекул эпоксидов с $i=0$ и $i=1$ составляли, соответственно, 67,5 % и 7,5 %. Решения получены с шагом по массе, равным 5 а.е.м, и с шагом по времени, равным 0,25 мин на интервале от 0 до 500 мин. Плотности распределения количества молекул по массам представлены на рис. 5 и 6 в выборочные моменты времени.

График 5, а показывает распределение молекул исходного непрореагировавшего амина со временем реакции. Количество таких молекул уменьшается со временем, как и ожидалось. График 5, б показывает изменение ММР макромолекул, содержащих фрагмент молекулы амина, соединенный с 6 фрагментами эпоксидов, со временем реакции. Левый край распределения соответствует макромолекуле, состоящей из одного фрагмента амина с 6 фрагментами эпоксидов (ММ=2186).

Более высокая ММ соответствует макромолекулам с дополнительно присоединёнными молекулами аминов и эпоксидов. Неожиданным является то, что макромолекул, содержащих фрагмент молекул амина, связанный с 6 фрагментами молекулы эпоксидов, достаточно много и их количество сравнимо с количеством более высокомолекулярных продуктов реакции. Объяснением такого феномена является относительно высокая подвижность молекул мономеров, которые на начальном этапе реакции обеспечивают высокую скорость реакции между собой. В дальнейшем ходе реакции ММР таких молекул распространяется на более высокие ММ, что соответствует общей тенденции роста ММ.

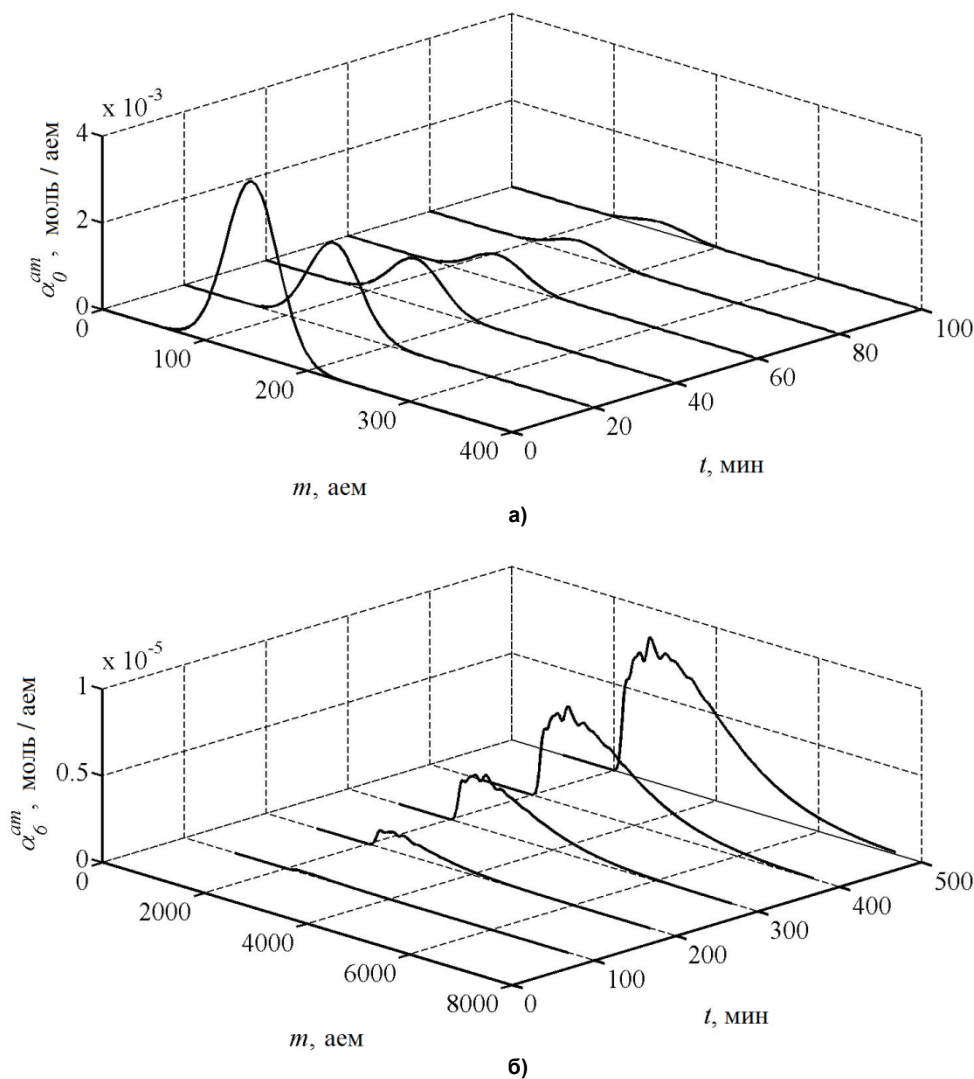


Рис. 5. Плотности распределения по массам у блоков ТЭТА с 0 (а) и 6 (б) химическими связями

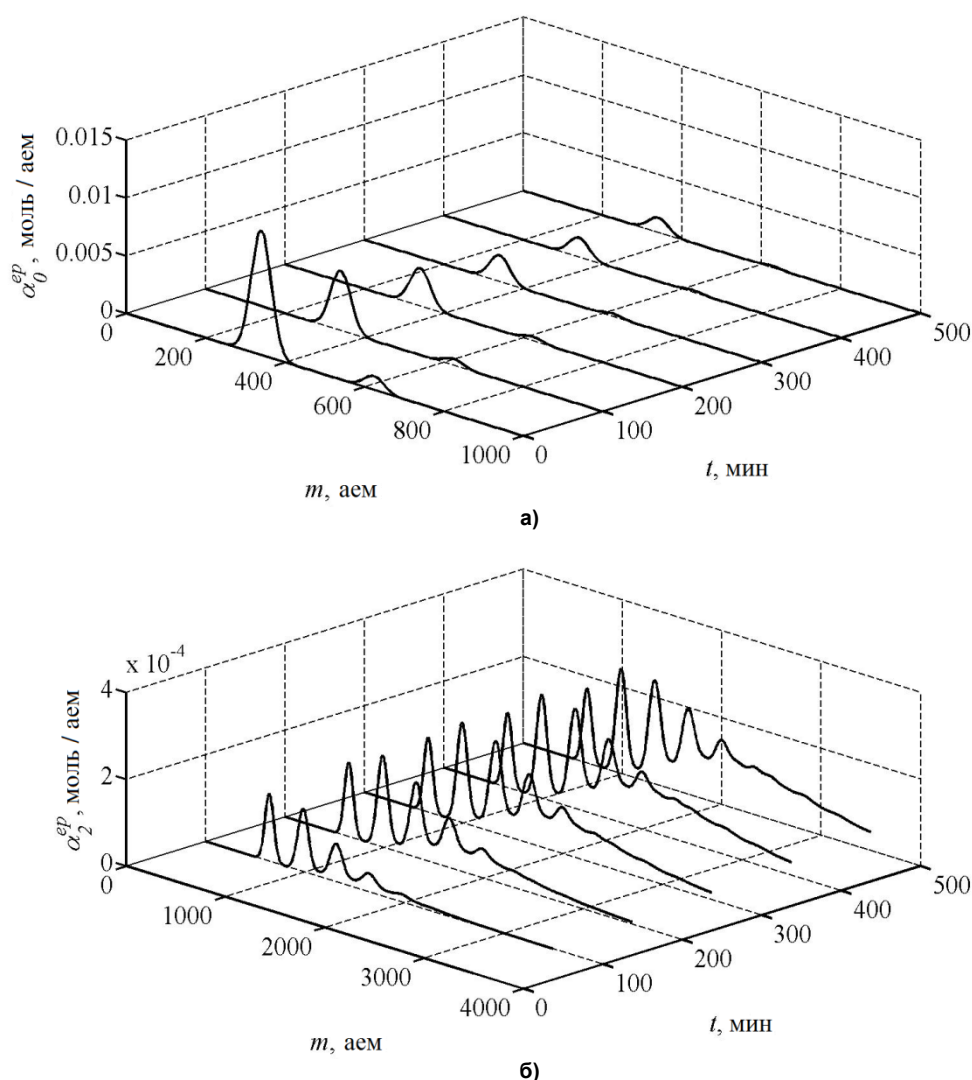


Рис. 6. Плотности распределения по массам у блоков эпоксида с 0 (а) и 2 (б) химическими связями

График 6, а показывает распределение молекул исходных непрореагировавших эпоксилов со временем реакции. Происходит ожидаемое уменьшение количества таких молекул со временем реакции. График 6, б показывает ММР макромолекул, содержащих молекулы эпоксида с 2 присоединенными молекулами амина. Первый максимум соответствует макромолекуле с одним фрагментом эпоксида и двумя фрагментами амина (ММ=632). Во время реакции количество таких молекул находится в динамическом равновесии и практически не меняется, хотя количество макромолекул с большими ММ растет в процессе реакции, как это видно по росту высокомолекулярного крыла кривой на графике.

Такое динамическое равновесие сохраняется до конца рассматриваемой реакции, когда скорость реакции замедляется вследствие вязкости смеси и перехода композиции в состояние деформируемого твердого тела [28]. Таким образом, в отвержденной композиции можно ожидать присутствие значительного числа данных макромолекул. Вследствие низкой ММ данных макромолекул при возможности испарения компонентов композиции в вакуум процесс испарения может происходить после окончания реакции отверждения.

Заключение

Решение разработанных ранее уравнений, описывающих кинетику отверждения композиционного материала на основе эпоксидного связующего, позволило построить математическую модель для получения молекулярно-массового распределения промежуточных продуктов химиче-

ской реакции. Полученные данные дополняют информацию о механизмах образования макромолекул в композите на всем интервале времени реакции полимеризации.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-08-00970-а и № 14-08-9611-р_урал-а.

Литература

1. Кинетика отверждения эпоксидиановых олигомеров м-фенилендиамином в адиабатическом режиме / Х.А. Арутюнян, С.П. Давтян, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1975. – Т. 17, № 2. – С. 289–294.
2. Закономерности отверждения эпоксидных олигомеров диаминами в условиях распространения фронта реакции / С.П. Давтян, Х.А. Арутюнян, К.Г. Шкадинский и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – Т. 19, № 12. – С. 2726–2730.
3. Куц, П.П. Роль протонодонорных соединений в иницировании полимеризации эпоксидных соединений третичными аминами / П.П. Куц, Б.А. Комаров, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1979. – Т. 21, № 8. – С. 1697–1703.
4. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1979. – 184 с.
5. Болотина, К.С. О кинетике отверждения полимерных связующих / К.С. Болотина, Б.А. Мурашов, В.Г. Тарасов // Механика композитных материалов. – 1980. – № 4. – С. 749–752.
6. Взаимное влияние реакций полимеризации и конденсации при отверждении эпоксидных олигомеров аминами / И.И. Мутин, П.П. Куц, Б.А. Комаров и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1980. – Т. 22, № 8. – С. 1828–1833.
7. Влияние модификаторов на процессы гелеобразования и стеклования при отверждении эпоксидных олигомеров / Ю.М. Будник, В.Г. Хозин, П.Г. Бабаевский и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 354–358.
8. Эстрина, Г.А. Кинетика и механизм сополимеризации фенилглицидилового эфира с е-капролактоном под действием анилина / Г.А. Эстрина, С.И. Давтян, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 444–450.
9. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
10. Mertz, E. Application of FT-IR and NMR to epoxy resins / E. Mertz, J.L. Koenig // Advances in Polymer Science. – 1986. – V. 75. – P. 73–112.
11. Особенности процесса отверждения органопластиков на основе эпоксидных смол / Э.А. Давадян, Л.Л. Иванова, Л.А. Дубинина и др. // Механика композитных материалов. – 1986. – № 6. – С. 1120–1125.
12. Анизотропия вязкоупругих свойств слоистых металло-органопластиков / Э.А. Давадян, Т.И. Пономарева, В.И. Иржак и др. // Механика композитных материалов. – 1990. – № 5. – С. 771–775.
13. Малкин, А.Я. Химическое формование полимеров / А.Я. Малкин, В.П. Бегишев. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
14. Poisson, N. Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system / N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau // Vibrational spectroscopy. – 1996. – V.12. – P. 237–247.
15. Энтелис, С.Г. Реакционноспособные олигомеры и их распределение по типу функциональности / С.Г. Энтелис // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 7. – С. 59–66.
16. Kondyurin, A. Polymerization Processes of Epoxy Matrix Composites under Simulated Free Space Conditions / A. Kondyurin, B. Lauke, E. Richter // High Performance Polymers. – 2004. – V. 16. – P. 163–175.
17. Steven, S. Mechanistic modeling of the reaction kinetics of phenyl glycidyl ether (PGE) + aniline using heat flow and heat capacity profiles from modulated temperature DSC / S. Steven, V.M. Bruno // Thermochimica Acta. – 2004. – V. 411, N. 2. – P. 149–169.
18. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.

19. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан и др. // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 5. – С. 87–90.
20. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан и др. // Пластические массы. – 2009. – № 9. – С. 3–7.
21. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем / И.Д. Симонов-Емельянов, А.Ю. Зарубина, А.Н. Трофимов и др. // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 102–107.
22. Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых. – М.: Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
23. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Апекусов, А.Н. Трофимов и др. // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 89–92.
24. Курочкин, С.А. Расчет молекулярно-массового распределения сверхразветвленных макромолекул, синтезируемых методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации / С.А. Курочкин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 360–368.
25. Хаддаж, М. Теоретическое исследование эмульсионной полимеризации стирола. Влияние исходной дисперсности системы на молекулярно-массовое распределение полистирола / М. Хаддаж, Г.И. Литвиненко, И.А. Грицкова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 808–816.
26. Хасанов, А.А. К методологии расчета молекулярно-массового распределения полимеров / А.А. Хасанов, В.А. Ефимов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 67–70.
27. Расчет и анализ молекулярно-массового распределения полимера, синтезированного в каскаде реакторов смешения на полицентровом катализаторе / Г.В. Мануйко, Г.А. Аминова, Д.В. Башкиров и др. // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т. 46, № 1. – С. 61–68.
28. Kondyurin, A. Combinatory model of curing process in epoxy composite / A. Kondyurin, L.A. Komar, A.L. Svistkov // Composites, Part B: Engineering. – 2012. – V. 43, № 2. – P. 616–620.

Комар Людмила Андреевна – старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук, Институт механики сплошных сред УрО РАН. 614013, Пермь, ул. Королева, 1. E-mail: komar@icmm.ru.

Свистков Александр Львович – заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, Институт механики сплошных сред УрО РАН. 614013, Пермь, ул. Королева, 1. E-mail: svistkov@icmm.ru

Кондюрин Алексей Викторович – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, Школа физики, Университет Сиднея, Австралия. E-mail: kondyurin@bk.ru

Поступила в редакцию 21 февраля 2014 г.

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF INTERMEDIATE PRODUCTS OF CURED EPOXY COMPOSITES

L.A. Komar, Institute of continuous media mechanics of UB RAS, Perm, Russian Federation, komar@icmm.ru

A.L. Svistkov, Institute of continuous media mechanics of UB RAS, Perm, Russian Federation, svistkov@icmm.ru

A.V. Kondyurin, School of Physics, University of Sydney, Sydney, Australia, kondyurin@bk.ru

We propose a new approach to mathematical modeling of the formation kinetics of molecular weight distribution, which allows us to describe the polymerization mechanism of bifunctional epoxy resin and six-functional triethylenetetramine.

Keywords: epoxy, amine hardener, curing, kinetic model, molecular weight, molecular weight distribution.

References

1. Arutjunjan H.A., Davtjan S.P., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S. [Curing Kinetics of Epoxidian M-phenylene Oligomers in the Adiabatic Regime]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1975, vol. 17, no. 2, pp. 289–294. (in Russ.)
2. Davtjan S.P., Arutjunjan H.A., Shkadinskij K.G., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S. [Laws of Curing Epoxy Oligomers by Means of Diamines in the Spread of the Reaction Front]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1977, vol. 19, no. 12, pp. 2726–2730. (in Russ.)
3. Kushh P.P., Komarov B.A., Rozenberg B.A. [Role of Proton Compounds in Initiation of the Polymerization of Epoxy Compounds by Means of Tertiary Amines]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1979, vol. 21, no. 8, pp. 1697–1703. (in Russ.)
4. Irzhak V.I., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S. *Setchatye polimery* [Cross-linked Polymers]. Moscow, Science, 1979. 184 p.
5. Bolotina K.S., Murashov B.A., Tarasov V.G. [About the Kinetics of Curing Polymer Binders]. *Mehanika kompozitnyh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1980, no. 4, pp. 749–752. (in Russ.)
6. Mutin I.I., Kushh P.P., Komarov B.A., Arutjunjan H.A., Smirnov Ju.N., Davtjan S.P., Rozenberg B.A. [Mutual Influence of Polymerization and Condensation Reactions During the Curing of Epoxy Oligomers by Means of Amines]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1980, vol. 22, no. 8, pp. 1828–1833. (in Russ.)
7. Budnik Ju.M., Hozin V.G., Babaevskij P.G., Chalyh A.E., Voskresenskij V.A. [The Influence of Modifiers on the Gelation and Vitrification Processes under Curing of Epoxy Oligomers]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1981, vol. 23, no. 2, pp. 354–358. (in Russ.)
8. Jestrina G.A., Davtjan S.I., Rozenberg B.A. [Kinetics and Mechanism of the Copolymerization of Phenylglycidyl ether with E-caprolactone under the Action of Aniline]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija, Serija A* [Polymer Science], 1981, vol. 23, no. 2, pp. 444–450. (in Russ.)
9. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Ju.V. *Jepoksidnye polimery i kompozicii* [Epoxy Polymers and Compositions]. Moscow, Chemistry, 1982. 232 p.
10. Mertz E., Koenig J.L. Application of FT-IR and NMR to epoxy resins. *Advances in Polymer Science*, 1986, vol. 75, pp. 73–112.

11. Davadjan Je.A., Ivanova L.L., Dubinina L.A., Kushh P.P., Irzhak V.I., Rozenberg B.A. [Features of Curing of Organic Plastics on the Foundation of Epoxy Resin]. *Mehanika kompozitnyh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1986, no. 6, pp. 1120–1125. (in Russ.)
12. Davadjan Je.A., Ponomareva T.I., Irzhak V.I., Kozhina V.A., Chernov Ju.P., Malkin A.Ja., Rozenberg B.A. [Anisotropy of the Viscoelastic Properties of Layered Metal-organic Plastics]. *Mehanika kompozitnyh materialov* [Mechanics of Composite Materials], 1990, no. 5, pp. 771–775. (in Russ.)
13. Malkin A.Ja., Begishev V.P. *Himicheskoe formovanie polimerov* [Chemical Forming Polymers]. Moscow, Chemistry, 1991. 240 p.
14. Poisson N., Lachenal G., Sautereau H. Near- and Mid-infrared Spectroscopy Studies of an Epoxy Reactive System. *Vibrational spectroscopy*, 1996, vol.12, pp. 237–247.
15. Jentelis S.G. [Reactive Oligomers and Their Distribution with Respect to the Functionality Type]. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal* [Soros Educational Journal], 1996, no. 7, pp. 59–66. (in Russ.)
16. Kondyurin A., Lauke B., Richter E. Polymerization Processes of Epoxy Matrix Composites under Simulated Free Space Conditions. *High Performance Polymers*, 2004, vol. 16, pp. 163–175.
17. Steven S., Bruno V.M. Mechanistic Modeling of the Reaction Kinetics of Phenyl Glycidyl Ether (PGE) + Aniline Using Heat Flow and Heat Capacity Profiles from Modulated Temperature DSC. *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 411, no. 2, pp.149–169.
18. Zajcev Ju.S., Kochergin Ju.S., Pakter M.K., Kucher R.V. *Jepoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii* [Epoxy Oligomers and Adhesive Compositions]. Kiev, Naukova dumka, 1990. 200 p.
19. Surikov P.V., Trofimov A.N., Kohan E.I., Shheulova L.K., Simonov-Emelianov I.D. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on the Rheological Properties of Epoxy Oligomers. *Fine Chemical Technologies*, 2009, vol. 4, no. 5, pp. 87–90.
20. Surikov P.V., Trofimov A.N., Kohan E.I., Simonov-Emelianov I.D., Shheulova L.K., Kandyryn L.B. [Influence of Molecular Characteristics of Epoxy Oligomers and Their Mixtures on Rheological Properties]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2009, no. 9, pp. 3–7. (in Russ.)
21. Simonov-Emelianov I.D., Zarubina A.J., Trofimov A.N., Surikov P.V., Shheulova L.K. Rheokinetics Curing of Epoxy Oligomers Produced by Industry with Amine Hardener. *Fine chemical technologies*, 2010, vol. 5, no. 3, pp. 102–107.
22. Kochnova Z.A., Zhavoronok E.S., Chalyh A.E. *Jepoksidnye smoly i otverditeli: promyshlennye produkty* [Epoxy Resins and Curing Agents: Industrial Products]. Moscow, Paint-Media, 2006. 200 p.
23. Simonov-Emelianov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Surikov P.V., Homjakov A.K. [Influence of Molecular Weight Bisphenol Epoxy Oligomers of Industrial Brands on the Kinetics of Shrinkage During Curing]. *Vestnik MITHT* [Fine Chemical Technologies], 2011, vol. 6, no. 4, pp. 89–92. (in Russ.)
24. Kurochkin S.A. Calculation of the Molecular-Mass Distribution for Hyperbranched Macromolecules Synthesized by Living Three-Dimensional Radical Polymerization. *Polymer Science, Series B*, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 109–117.
25. Haddazh M., Litvinenko G.I., Grickova I.A. A Theoretical Study of the Emulsion Polymerization of Styrene: the Effect of the Initial Dispersion of the System on the Molecular–mass Distribution of Polystyrene. *Polymer Science, Series B*, 2011, vol. 53, no. 5, pp. 283–291.
26. Hasanov A.A., Efimov V.A. [To the Methodology of Calculation of Molar Mass Distribution of Polymers]. *Nauchno-tehnicheskij vestnik Povolzh'ja* [Scientific and Technical Herald of Volga], 2013, no. 1, pp. 67–70. (in Russ.)
27. Manuiko G.V., Aminova G.A., Bashkirov D.V., Dyakonov G.S., Farakshina J.I., Semenova I.O., Gerke R.A. Calculating and Analyzing the Molecular Weight Distribution of a Polymer Synthesized over a Multisite Catalyst in a Cascade of Stirred Reactors. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 55–62.
28. Kondyurin A., Komar L.A., Svistkov A.L. Combinatory Model of Curing Process in Epoxy Composite. *Composites, Part B: Engineering*, 2012, vol. 43, no. 2, pp. 616–620.

Received 21 February 2014