

Структурная модель изменения вязкости в процессе отверждения олигомерной смолы ЭД-20

Structural model of viscosity changes during curing of oligomer resin ED-20

A.B. КОСАРЕВ¹, В.Н. СТУДЕНЦОВ²

A.V. KOSAREV¹, V.N. STUDENTSOV²

¹ ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (СГТУ имени Гагарина Ю.А.), г. Саратов, Россия

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (SSTU), Saratov, Russia

² Энгельсский технологический институт СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Энгельс, Россия

² Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia
aleteia@inbox.ru

Установлены кинетические характеристики процесса отверждения олигомерной смолы ЭД-20. Показано, что при увеличении температуры реакция отверждения приближается к процессам первого порядка. Получено уравнение, устанавливающее изменение вязкости отверждающейся олигомерной смолы как функции физико-химических характеристик: средней молярной массы, плотности, массовой доли отверженного продукта.

Ключевые слова: олигомерная смола, отверждение, кинетика, вязкость, температура.

The kinetic characteristics of oligomer resin ED-20 cured have been identified. It found that the curing reaction is approaching the first-order processes as the temperature increases. We got the relationship equation of viscosity and oligomer resin physics and chemical characteristics: high molar mass, density, mass fraction of cured product.

Keywords: oligomer resin, curing, kinetics, viscosity, influence of temperature.

Реология отверждающейся олигомерной системы является источником важной информации о технологии синтеза сетчатых полимеров и композитов на их основе. Принципиальными при этом являются данные об изменении вязкости таких систем в условиях отверждения. Так, в [1] разработана численная модель в рамках подхода Фан-Тьен-Таннера, базирующаяся на рассмотрении полимера, обтекающего сферическое тело, как упруговязкой жидкости. Авторами показано аномальное изменение вязкости раствора полимера и наличие продольной вязкости в течениях, обусловленных нормальным напряжением, что приводит к возникновению нелинейного поведения вязкостных свойств жидкости. Что касается термопротивных олигомерных смол, то для них отмечается зависимость вязкостных свойств формирующегося сетчатого продукта от структуры межузловых цепей в нем. Для таких систем характерен ньютоновский характер течения в широкой области изменения напряжений [2]. В [3] методом ротационной вискозиметрии установлено, что нарастание вязкости эпоксидного олигомера, модифицированного олигомерами различной природы в условиях отверждения, описывается склейинговым уравнением. Авторами [4] разработана математическая модель, характеризующая кинетические закономерности вязкости ряда отверждающихся смол в условиях варьирования температуры. В [5] в рамках подхода Вильямса-Лэндела-Фэрри предложена модель, описывающая изменение вязкости эпоксидной смолы, содержащей отвердитель. Модельные подходы позволяют предсказать оптимальные условия эксперимента (температурный интервал, продолжительность отверждения) в разных условиях, таких как вакуумная инфузия, литье и т.д. [6].

Наша работа посвящена учету структурного фактора в модели, описывающей изменение вязкости олигомерной смолы в ходе отверждения. Нами проведены эксперименты по определению вида зависимости степени отверждения олигомерной смолы как функции от продолжительности отверждения. В качестве объекта исследования была выбрана смола ЭД-20 (ТУ 2252-003-62517430-01, ООО "Экокласс"), в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Данные компо-

ненты смешивали в соотношении 9:1, полученные образцы в кюветах помещали в термошкаф и выдерживали при фиксированных температурах (30, 40, 50°C). Через интервалы времени, составляющие 5 мин, 10 мин, 20 мин, 40 мин, 60 мин, 75 мин, 90 мин, 120 мин, вынимали образец, из которого отбирали по пять проб, определяли их массы ($m_{\text{исх}}$) и помещали в склянки с ацетоном. Склянки встраивали и оставляли на 20 часов, после чего раствор деканттировали, сушили до постоянной массы и определяли на аналитических весах массу отверженного остатка ($m_{\text{отв}}$). Величину степени отверждения x рассчитывали как массовую долю смолы, образовавшей сетчатую нерастворимую структуру, относительно начальной массы смолы:

$$x = \frac{m_{\text{отв}}}{m_{\text{исх}}} \quad (1)$$

Величина x является главной кинетической характеристикой процесса отверждения (рис. 1). Полученные кинетические зависимости имеют вид кривых, стремящихся к насыщению, при этом предельное значение степени отверждения увеличивается с ростом температуры.

Для определения порядка и константы скорости процесса отверждения смолы ЭД-20 в рассматриваемом диапазоне температур строили зависимость (рис. 2.) $\ln u$ vs $\ln(1-x)$, где u – средняя скорость процесса отверждения:

$$u = \frac{x}{t} \quad (2)$$

Согласно классическому закону действующих масс средняя суммарная скорость процесса отверждения определяется соотношением:

$$u = k(1-x)^n, \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции отверждения, n – порядок этой реакции.

Логарифмическая форма соотношения (3) является уравнением прямой линии:

$$\ln u = \ln k + n \ln(1-x), \quad (4)$$

в котором величина n является угловым коэффициентом, а $\ln k$ – ординатой точки пересечения с осью $\ln u$.

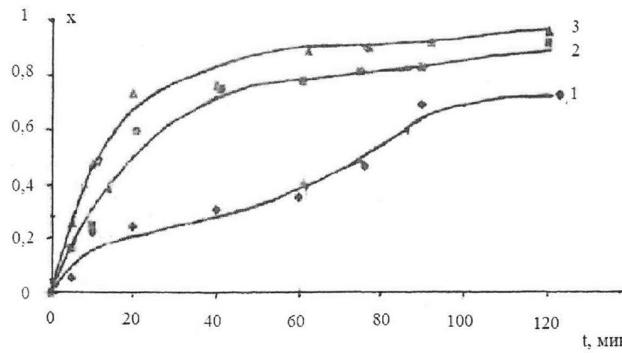


Рис. 1. Зависимость степени отверждения x смолы ЭД-20 от продолжительности отверждения (1 – 30°C, 2 – 40 °C, 3 – 50°C).

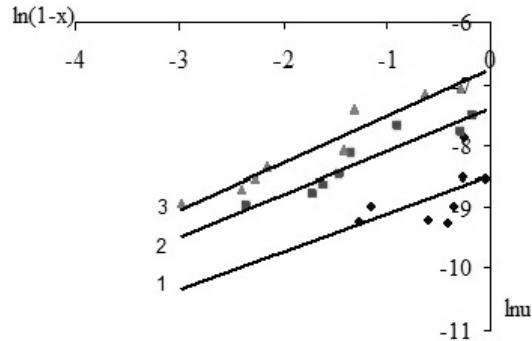


Рис. 2. Определение порядка и константы скорости процесса отверждения смолы ЭД-20 в интервале температур 30–50°C (1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C).

Оперирование средней скоростью для интерпретации кинетики отверждения объясняется тем, что в технологических процессах лишь средняя скорость подчиняется закону Аррениуса. При $n = 1$ эффективная константа скорости процесса отверждения имеет размерность с^{-1} . Как видно из табл. 1, при увеличении температуры реакция отверждения приближается к процессам первого порядка. Увеличение кинетических параметров процесса (порядка реакции и константы скорости) при возрастании температуры объясняется повышением доли активных молекул в реакционной системе.

Табл. 1. Значения константы $k_{\text{акт}}$ скорости и порядка реакции отверждения смолы ЭД-20 в температурном интервале 30+50°C.

Температура отверждения	n	$K_{\text{акт}} \cdot 10^4$
50°C	0,77	11,905
40°C	0,70	6,251
30°C	0,62	2,083

В связи с этим представляется интересной оценка энергии активации $E_{\text{акт}}$ процесса отверждения. В соответствии с теорией Аррениуса, скорость u химического процесса связана с его энергией активации $E_{\text{акт}}$ следующим образом:

$$u = A \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad (5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель.

Энергия активации $E_{\text{акт}}$ процесса отверждения при определенной температуре определялась из зависимости $\ln u$ vs $1/T$ для ряда постоянных значений продолжительности процесса τ_i (рис. 3).

Величину $E_{\text{акт}}$ определяли по соотношению

$$b = -\frac{E_{\text{акт}}}{R}, \quad (6)$$

где b – угловой коэффициент зависимости $\ln u$ vs $1/T$, R – универсальная газовая постоянная. Величина $(-E_{\text{акт}}/R)$ называется множителем Аррениуса и определялась из соотношения:

$$b = \tan \alpha \quad (7)$$

где α – угол наклона зависимости $\ln u$ vs $1/T$.

Величину A можно определить как точку пересечения прямых в координатах $\ln u$ – $1/T$:

$$\ln A = \lim_{1/T \rightarrow 0} \ln u \quad (8)$$

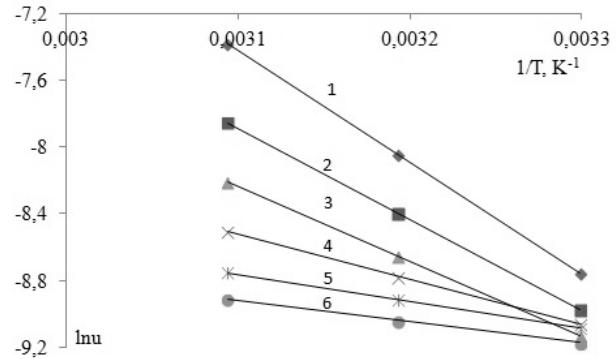


Рис. 3. Зависимость $\ln u$ vs $1/T$ для разных значений продолжительности процесса (1 – 20 мин, 2 – 40 мин, 3 – 60 мин, 4 – 80 мин, 5 – 90 мин, 6 – 120 мин).

Полученные регрессионные зависимости $\ln u = f(1/T)$ и значения предэкспоненциального множителя A для разных значений продолжительности отверждения приведены в табл. 2. Полученные регрессионные зависимости с увеличением продолжительности процесса становятся все более пологими, что свидетельствует об ослаблении влияния температуры на скорость процесса. Наблюдаемое снижение в среднем на порядок величины предэкспоненциального множителя при увеличении продолжительности процесса отверждения на каждые 20 мин объясняется снижением числа несвязанных молекул олигомера и увеличением стерических препятствий для их встречи за счет формирования сетчатого продукта в ходе отверждения. Наблюдаемое снижение энергии активации в ходе отверждения (рис. 4) объясняется переходом процесса из кинетической области в диффузионную.

Рассмотрим процесс изменения вязкости в отверждаемой олигомерной системе за счет формирования в ней растущих глобулярных систем полимерной фазы. Объемная доля φ_t полимерной фазы в момент t после начала отверждения определяется следующим образом:

$$\varphi_t = V_{ol} N_t \frac{1}{V}, \quad (9)$$

где V_{ol} – объем исходной молекулы олигомера, V – объем отверждаемой системы, N_t – число молекул олигомера, связанных в сетчатую структуру к моменту t после начала отверждения.

Табл. 2. Оценка энергии активации процесса отверждения смолы ЭД-20.

t , мин	Регрессионное уравнение $\ln u = f(1/T)$	A
20	$\ln u = -6692,7 \frac{1}{T} + 13,325$	$6,12 \cdot 10^5$
40	$\ln u = -5466,2 \frac{1}{T} + 9,0576$	$8,58 \cdot 10^3$
60	$\ln u = -4469,6 \frac{1}{T} + 5,6176$	$2,75 \cdot 10^2$
80	$\ln u = -2704,7 \frac{1}{T} - 0,1368$	0,87
100	$\ln u = -1610,2 \frac{1}{T} - 3,7709$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
120	$\ln u = -1263,1 \frac{1}{T} - 5,0041$	$6,71 \cdot 10^{-3}$

Считая усадку образца в ходе отверждения пренебрежимо малой, полагаем $V = \text{const}$. Степень конверсии x_t олигомер-

ной смолы в сетчатый продукт в момент времени τ после начала отверждения определяется соотношением:

$$x_{\tau} = \frac{m(\tau)}{m_{\text{общ}}}, \quad (10)$$

где $m(\tau)$ – масса олигомерной смолы, связавшейся в сетчатую структуру к моменту τ после начала отверждения, $m_{\text{общ}}$ – общая масса олигомерной смолы.

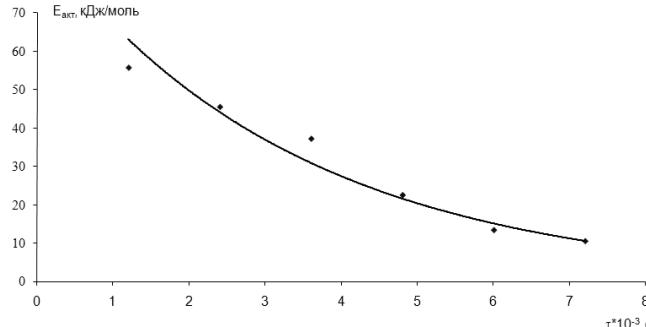


Рис. 4. Зависимость энергии активации $E_{\text{акт}}$ от продолжительности τ процесса отверждения смолы ЭД-20 в интервале температур 30–50 °C.

Исходя из соотношения (10), величину N_{τ} можно определить следующим образом:

$$N_{\tau} = \frac{x_{\tau} m_{\text{общ}}}{M_{\text{см}}} N_A, \quad (11)$$

где $M_{\text{см}}$ – средняя молярная масса олигомерной смолы, N_A – число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$). С учетом выражения (11) соотношение (9) может быть записано так:

$$\varphi_{\tau} = \frac{x_{\tau} \rho_{\text{см}} V_{\text{ол}} N_A}{M_{\text{см}}}, \quad (12)$$

где $\rho_{\text{см}}$ – плотность олигомерной смолы.

Тогда максимальная объемная доля φ_{tg} полимерной фазы, соответствующая моменту гелеобразования tg , определяется выражением:

$$\varphi_{\text{tg}} = \frac{x_{\text{tg}} \rho_{\text{см}} V_{\text{ол}} N_A}{M_{\text{см}}}, \quad (13)$$

где x_{tg} – степень конверсии исходной смолы в сетчатый продукт в момент tg достижения точки гелеобразования.

В соответствии с [7], вязкость жидкости, содержащей распределенные твердые частицы, связана с вязкостью η_0 исходной жидкости соотношением:

$$\eta_{\tau} = \eta_0 \left(1 + \frac{1,25 \varphi_{\tau}}{1 - \varphi_{\tau}/\varphi_{\text{tg}}} \right)^2 \quad (14)$$

С учетом выражений (12) и (13) отношение текущей и максимальной объемных долей полимерной фазы может быть представлено соотношением:

$$\frac{\varphi_{\tau}}{\varphi_{\text{tg}}} = \frac{x_{\tau}}{x_{\text{tg}}} \quad (15)$$

Подставляя соотношение (15) в (14), получаем выражение для вязкости отверждающейся системы как функции структурных параметров (объема молекулы олигомерной смолы) и агрегационных характеристик (плотность, молярная масса смолы, степень конверсии в сшитый продукт):

$$\eta_{\tau} = \eta_0 \left(1 + \frac{1,25 x_{\tau} \rho_{\text{см}} V_{\text{ол}} N_A}{M_{\text{см}} (1 - x_{\tau}/x_{\text{tg}})} \right)^2 \quad (16)$$

Кривая зависимости вязкости отверждающейся олигомерной смолы от продолжительности отверждения может быть

получена преобразованием кривой $x = x(\tau)$ с помощью уравнения (14). Расчеты проводились при следующих значениях параметров модели: $\rho_{\text{см}} = 1,2$ кг/м 3 , $M_{\text{см}} = 0,4$ кг/моль, $V_{\text{ол}} = 6,26 \cdot 10^{-28}$ м 3 , $x_{\tau} = 0,5$. Как видно из рис. 5, зависимость вязкости отверждающейся олигомерной смолы от продолжительности процесса носит экстремальный характер, что объясняется изменением характера движения системы после достижения точки гелеобразования.

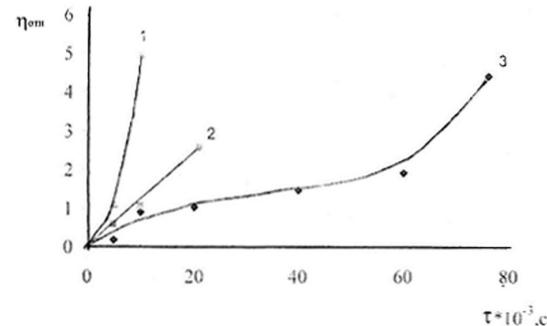


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости отверждающейся смолы ЭД-20 от продолжительности процесса (1 – 30°C, 2 – 40°C, 3 – 50°C).

Итак, предлагаемая модель изменения вязкости отверждающейся олигомерной смолы как функции от времени учитывает влияние структурного и агрегационного факторов на процесс формирования сетчатой полимерной системы и базируется на следующих параметрах: объем молекулы олигомерной смолы, плотность, средняя молярная масса смолы, текущая и соответствующая точке гелеобразования величины степени конверсии исходного олигомера в сетчатый продукт.

При увеличении степени конверсии до величины, соответствующей степени конверсии в точке гелеобразования, вязкость достигает своего критического значения, то есть значения, при котором изменяется механизм течения системы: если до этого критического значения вязкости материал течет в результате взаимного перемещения его отдельных частиц и их ансамблей, то после достижения критической вязкости он течет как единое целое за счет изменения формы. Модель позволяет прогнозировать вязкость до точки гелеобразования и актуальна для решения задач химической технологии и полимерного материаловедения.

Литература

- Снигевер Б.А., Кутузова М.А., Лутфуллина Г.Н., Тазиков Ф.Х., Кутузов А.Г. // Вестник Казанского технологического университета. - 2009, N1 - C.48–51.
- Миронова М.В., Татаринова Е.А., Мешков И.Б., Музрафов А.М., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. - 2012, Т. 54, №3. - С.371
- Осипчик В.С., Смотрова С.А., Аристов В.М., Горбунова И.Ю. // Пластические массы. - 2012, N 2. - с.17–19
- Kiuna N., Lawrence C.J., Fontana Q.P.V., Lee P.D., Selerland T., Spelt P.D.M. // Composites. - Part A, 2002, N 33. - P.1497–1503
- Teyssandier F., Ivancovic M., Love B.J. // J. of Applied Polymer Sciences. - 2010. - Vol. 115. - P. 1671–1674
- Yang J., Xiao J., Zeng J., Peng ch., Feng X., Hou B. // Applied Composite Materials. - 2012. - Vol. 19, Issue 3-4. - P. 573–582
- Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D. Rheology of Concentrated Suspensions // J. Appl. Polym. Sci. - 1971. - Vol.15, Issue 8. - P.2007–2021.