

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СМОЛЫ ЭД-5 С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ БУТАДИЕНОВЫМ КАУЧУКОМ С УЧЕТОМ ДИФФУЗИИ И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ 2-ГО ПОРЯДКА

А. М. Липанов, Б. С. Брио, Л. Ф. Локтионова
(Люберцы)

Взаимодействие эпоксидной смолы ЭД-5 со взятым в избытке карбоксилсодержащим бутадиеновым каучуком протекает в гетерогенных условиях (реагирующая система представляет собой эмульсию смолы в каучуке с диаметром частичек смолы $d=3\div 30$ мк). Необходимость разработки оптимального технологического процесса изготовления безводных адгезивных составов на основе упомянутых компонентов [1] выдвигает задачу сопоставления роли химической кинетики и диффузии и определения факторов, лимитирующих процесс. В работе [2] сделана попытка приближенного аналитического решения уравнения диффузии и кинетики для стационарного случая. Исследование реальной системы смола — каучук представляет значительные математические трудности, в то же время коэффициенты диффузии и факторы, лимитирующие процесс взаимодействия, могут быть определены при исследовании модельной системы.

Механизм взаимодействия капли смолы ЭД-5 с карбоксилсодержащим бутадиеновым каучуком типа СКД-1 предполагается следующим. Непосредственно на границе смола — каучук, смола находится в растворе, и ее концентрация соответствует концентрации насыщения (рис. 1, а). Из граничного слоя смола диффундирует в реакционную среду с последующим взаимодействием эпоксидных и карбоксильных групп (тепловой эффект реакции пренебрежимо мал). Так как молекулы каучука и продуктов реакции значительно превышают по размерам молекулу смолы и обладают меньшей подвижностью по сравнению с последней, можно предположить, что они способны диффундировать в реакционной системе, не проникая во внутрь капли смолы:

$$\left(\frac{\partial c_{\beta}}{\partial r}\right)_{r=r_k} = 0; \quad \left(\frac{\partial c_{\gamma}}{\partial r}\right)_{r=r_k} = 0.$$

В результате диффузии и химической реакции происходит уменьшение объема капли во времени и, следовательно, перемещение границы смола — каучук со скоростью

$$u = -\frac{dr_k(t)}{dt}$$

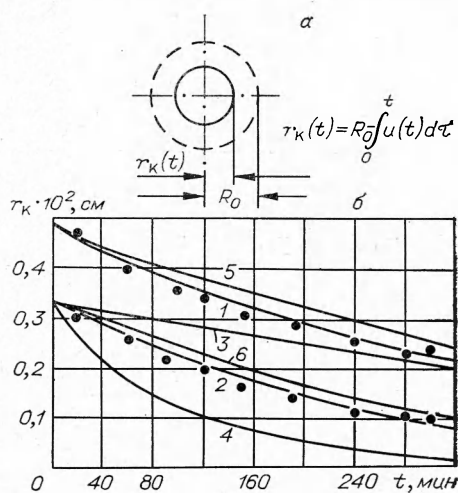


Рис. 1. Схема перемещения границы смола — каучук (а) и экспериментальные значения и расчетные зависимости от времени радиуса капли смолы при $T=80^{\circ}\text{C}$ и $c_{\alpha H}=0,45 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ (б).
1, 2 — $D_{\alpha}=0,2 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $D_{\gamma}=0,2 \cdot 10^{-13}$ см²/с, $k=0,2 \cdot 10^{-1}$ см³/моль·с; 3 — $D_{\alpha}=0,5 \cdot 10^{-11}$ см²/с; $D_{\gamma}=0,1 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $k=0,2 \cdot 10^{-1}$ см³/моль·с; 4 — $D_{\alpha}=0,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_{\gamma}=0,2 \cdot 10^{-13}$ см²/с, $k=0,2 \cdot 10^{-1}$ см³/моль·с; 5, 6 — $D_{\alpha}=0,2 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $D_{\gamma}=0,2 \cdot 10^{-13}$ см²/с, $k=0$.

Так как структура и молекулярный вес продуктов реакции в настоящее время окончательно не установлены, введем понятие условного продукта, в котором отношение числа молекул смолы и каучука $\Lambda=4$ (макромолекула каучука СКД-1 содержит ~ 8 карбоксильных групп, а смола ЭД-5 бифункциональна). Скорость образования условного продукта равна скорости расходования каучука и описывается уравнением кинетики второго порядка. Скорость расходования смолы в 4 раза больше скорости расходования каучука. Как реагирующие компоненты в отдельности, так и вся система в целом, рассматриваются как несжимаемые жидкости. В этом случае молярные концентрации смолы c_α , каучука c_β и условного продукта c_γ определяются из уравнения несжимаемости

$$\frac{c_\alpha \mu_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{c_\beta \mu_\beta}{\rho_\beta} + \frac{c_\gamma \mu_\gamma}{\rho_\gamma} = 1,$$

где μ_β — молекулярный вес каучука (для СКД-1 $\mu_\beta \approx 4000$); μ_α — молекулярный вес смолы ($\mu_\alpha \approx 400$); $\mu_\gamma = \mu_\beta + \Lambda \mu_\alpha$ — молекулярный вес условного продукта ρ_β — плотность каучука (для СКД-1 $\rho_\beta \approx 0,93$ г/см³);

$\rho_\gamma = \frac{\rho_\alpha \rho_\beta (\mu_\beta + \Lambda \mu_\alpha)}{\rho_\alpha \mu_\beta + \Lambda \rho_\beta \mu_\alpha}$ — плотность условного продукта; ρ_α — плотность смолы ($\rho_\alpha \approx 1,16$ г/см³).

Как уже отмечалось, продукты реакции, представляющие трехмерные полимерные образования, обладают малой подвижностью, что дает основание предположить коэффициент диффузии условного продукта (D_γ) много меньшим коэффициента диффузии смолы (D_α).

С учетом сделанных допущений математическое описание взаимодействия частички смолы с каучуком можно представить системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r^2 c_\alpha}{\partial t} &= D_\alpha \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_\alpha}{\partial r} \right) - k n_\beta r^2 c_\alpha c_\beta; \\ \frac{\partial r^2 c_\gamma}{\partial t} &= D_\gamma \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_\gamma}{\partial r} \right) + k n_\alpha r^2 c_\alpha c_\beta; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{c_\alpha \mu_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{c_\beta \mu_\beta}{\rho_\beta} + \frac{c_\gamma \mu_\gamma}{\rho_\gamma} = 1; \quad u = - \frac{D_\alpha}{\frac{\rho_\alpha}{\mu_\alpha} - c_{\alpha H}} \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} \right)_{r=r_k}.$$

Начальные условия:

$$t=0; \quad r_k=R_0; \quad c_\alpha=c_{\alpha H}; \quad c_\gamma=0.$$

Граничные условия:

$$r=r_k; \quad c_\alpha=c_{\alpha H}; \quad \left(\frac{\partial c_\gamma}{\partial r} \right)_{r=r_k} = 0;$$

$$r=r_N; \quad \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} \right)_{r=r_N} = 0; \quad c_\gamma=0.$$

Здесь k — константа скорости химической реакции; $c_{\alpha H}$ — концентрация насыщения смолы; n_β — функциональность каучука ($n_\beta=8$); n_α — функциональность смолы ($n_\alpha=2$); R_0 — начальный радиус капли.

Полученную систему дифференциальных уравнений (1) для нестационарного случая удобно решать в новых переменных, учитывающих перемещение во времени границы «смола — каучук»:

$$t_1=t;$$

$$r_1=r-R_0+\int_0^t u dt,$$

где u — скорость перемещения границы.

В новых переменных исходная система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_\alpha}{\partial t_1} &= a \left[\frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial r_1^2} + b(r_1, t_1) \frac{\partial c_\alpha}{\partial r_1} \right] + f(r_1, t_1); \\ \frac{\partial c_\gamma}{\partial t_1} &= l \left[\frac{\partial^2 c_\gamma}{\partial r_1^2} + m(r_1, t_1) \frac{\partial c_\gamma}{\partial r_1} \right] + f'(r_1, t_1); \\ \frac{c_\alpha \mu_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{c_\beta \mu_\beta}{\rho_\beta} + \frac{c_\gamma \mu_\gamma}{\rho_\gamma} &= 1; \\ u &= - \frac{D_\alpha}{\frac{\rho_\alpha}{\mu_\alpha} - c_{\alpha H}} \cdot \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial r_1} \right),\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}a &= D_\alpha; \quad b = \frac{2}{r_1 + R_0 - \int_0^t u dt} - \frac{u}{D_\alpha}; \\ f &= -kn_\beta c_\alpha c_\beta - \frac{2uc_\alpha}{r_1 + R_0 - \int_0^t u dt}; \\ l &= D_\gamma; \quad m = \frac{2}{r_1 + R_0 - \int_0^t u dt} - \frac{u}{D_\gamma}; \\ f' &= kn_\alpha c_\alpha c_\beta - \frac{2uc_\gamma}{r_1 + R_0 - \int_0^t u dt}.\end{aligned}$$

Данную систему будем решать методом аппроксимации ее конечноразностными уравнениями. Область определения

$$\begin{cases} 0 \leq t \leq t_n \\ 0 \leq r \leq r_N \end{cases}$$

разбиваем прямоугольной сеткой $t = n\Delta t$; $r = N\Delta r$; производные заменяем их разностными эквивалентами; порядок аппроксимации по пространственной переменной — $(\Delta r)^2$.

Численное интегрирование системы дифференциальных уравнений в частных производных осуществляется по неявной шеститочечной схеме. Граничные условия записываем в разностном виде с помощью метода фиктивных узлов. Вводя обозначение числа Куранта и выполняя ряд несложных преобразований, получаем систему $(n+1)$ алгебраических уравнений с $(N+1)$ неизвестными. Для первого уравнения диффузии разностная схема имеет вид:

$$\begin{aligned}A_i c_{\alpha, i-1}^{n+1} - G_i c_{\alpha, i}^{n+1} + B_i c_{\alpha, i+1}^{n+1} &= -F_i^n; \\ c_{\alpha, 0}^{n+1} &= c_{\alpha H}; \\ A_N c_{\alpha, N-1}^{n+1} - G_N c_{\alpha, N}^{n+1} &= -F_N^n,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}A_i &= sK_i \left(1 - \frac{b_i \Delta r}{2} \right); \\ B_i &= sK_i \left(1 + \frac{b_i \Delta r}{2} \right); \\ G_i &= (1 + 2sK_i);\end{aligned}$$

$$F_i = (1 - s) K_i \left(1 - \frac{b_i \Delta r}{2}\right) c_{\alpha, i-1}^n + [1 - 2(1 - s) K_i] c_{\alpha, i}^n + \\ + (1 - s) K_i \left(1 + \frac{b_i \Delta r}{2}\right) c_{\alpha, i+1}^n + s \Delta t f_i^{n+1} + (1 - s) \Delta t f_i^n.$$

Для второго уравнения диффузии:

$$A'_i c_{\gamma, i-1}^{n+1} - G'_i c_{\gamma, i}^{n+1} + B'_i c_{\gamma, i+1}^{n+1} = -F_i^n; \\ -G'_0 c_{\gamma, 0}^{n+1} + B'_0 c_{\gamma, 1}^{n+1} = -F_0^n;$$

где

$$c_{\gamma, N}^{n+1} = 0,$$

$$A'_i = s K'_i \left(1 - \frac{m_i \Delta r}{2}\right);$$

$$B'_i = s K'_i \left(1 + \frac{m_i \Delta r}{2}\right);$$

$$G'_i = 1 + 2s K'_i;$$

$$F_i = (1 - s) K'_i \left(1 - \frac{m_i \Delta r}{2}\right) c_{\gamma, i-1}^n + [1 - 2(1 - s) K'_i] c_{\gamma, i}^n + \\ + (1 - s) K'_i \left(1 + \frac{m_i \Delta r}{2}\right) c_{\gamma, i+1}^n - s \Delta t f_i^{n+1} - (1 - s) \Delta t f_i^n.$$

Следует заметить, что явные разностные схемы для данной задачи практически не имеют преимущества перед неявными, так как основное время счета занимает вычисление правых частей уравнений, а не операции счета временного слоя. В то же время неявная схема, безусловно, устойчива. Для уравнения диффузии неявная схема приводит к системе алгебраических уравнений относительно искомой функции на новом временном слое.

По расчетным формулам, полученным с помощью метода прогонки (факторизации) [3], была составлена программа счета и реализована на ЦВМ М-220.

Кинетические исследования основной химической реакции, протекающей при взаимодействии смолы ЭД-5 с каучуком в условиях, близких к гомогенным (при интенсивном смешении и в растворах), позволили определить значения константы скорости реакции для ряда температур. В результате микроскопических исследований были получены экспериментальные кривые изменения размеров капли смолы при взаимодействии с каучуком при температурах 50, 70 и 80° С — ($r_k^0(t_j)$).

Определяемые величины	Един. измер.	t, °С		
		50	70	80
D_α	см ² /с	0,5 · 10 ⁻⁸	0,08 · 10 ⁻⁸	0,1 · 10 ⁻⁸
a_α	см ² /с		0,216 · 10 ⁻⁵	
E_α	кал/моль		5350	
D_γ	см ² /с	0,1 · 10 ⁻¹³	0,16 · 10 ⁻¹³	0,21 · 10 ⁻¹³
a_γ	см ² /с		0,58 · 10 ⁻¹⁰	
E_γ	кал/моль		5500	

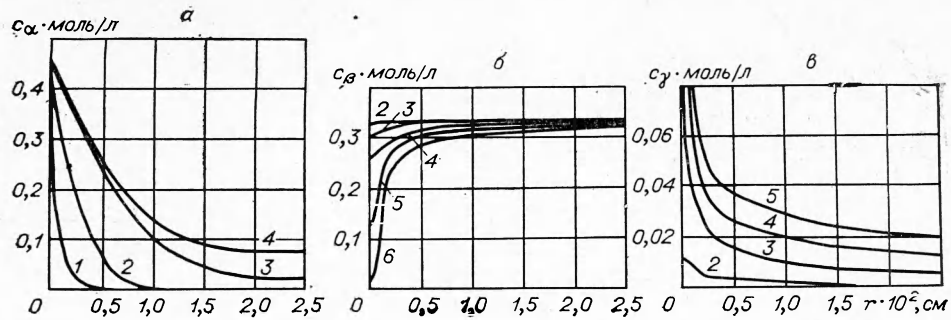


Рис. 2. Поля концентраций смолы (а), каучука (б) и условного продукта реакции (в).
t, ч: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—4; 5—4,5; 6—6.

Коэффициенты диффузии определялись путем минимизации (метод проб и ошибок) квадратичного критерия:

$$\Phi(D_\alpha, D_\gamma) = \sum_{j=1}^N [r_k^2(t_j) - r_k(D_\alpha, D_\gamma, t_j)]^2,$$

где $r_k(D_\alpha, D_\gamma, t)$ — расчетные зависимости радиуса капли смолы от времени, представляющие собой решение на ЦВМ системы (1) при $k = 0,2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$; $c_{\alpha H} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{см}^3$ и произвольных значениях D_α и D_γ .

В таблице приведены оценки коэффициентов диффузии D_α и D_γ , предэкспоненциальных множителей и энергий активаций системы ЭД-5+СКД-1.

На рис. 1, б приведены расчетные кривые изменения во времени радиуса капли смолы, соответствующие различным значениям коэффициента диффузии. Минимальное значение критерия достигается при $D_{\alpha 0} = 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\gamma 0} = 0,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ (кривые 1, 2).

Как следует из рис. 1, б (кривые 5, 6), изменение объема капли смолы в течение ~ 6 ч происходит, в основном, за счет диффузии ($k=0$). Процесс отверждения, связанный с взаимодействием эпоксидных и карбоксильных групп, протекает значительно медленнее (по данным химического анализа время отверждения системы каучук—смола при 80°C составляет 20 ч). Таким образом, отверждение протекает практически в растворе и лимитируется медленной химической реакцией между эпоксидными и карбоксильными группами. В процессе отверждения меняется природа реагирующей среды, что, естественно, влечет за собой изменение коэффициентов диффузии. Так как получение подобных зависимостей в настоящее время не представляется возможным, то для небольшой глубины отверждения, что имеет место в течение первых 4—6 часов, коэффициенты диффузии принимаются постоянными.

На рис. 2 представлены поля концентраций смолы, каучука и продуктов реакции, являющихся решением системы уравнений (1) для найденных оценок D_α и D_γ при $T = 80^\circ \text{C}$ ($R_0 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$).

Следует заметить, что изменение коэффициентов диффузии D_α и D_γ в пределах порядка не оказывает существенного влияния на величину Φ . Этот вывод хорошо согласуется с результатами, приведенными в работе [4].

Поступила в редакцию
 3/V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Баденков, М. М. Сафонова, Р. В. Узина. Каучук и резина. 1968, 1.
2. I. A. Johnson, T. Aketa. Canad. J. Chem. Engug., 1969, 47, 1, 88.
3. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. Уравнения математической физики. М., Физматгиз, 1951.
4. Ю. В. Шариков, А. И. Юрченко. ЖПХ, 1969, 10, 2270.