

УДК 541.64 : 539.55

МАКРО- И РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ

Малкин А. Я.

Рассмотрены исследования и феноменологическое описание макрокинетики отверждения реакционноспособных олигомеров и наблюдаемого при этом изменения их реологических свойств. Основное внимание уделено установлению взаимосвязи между макро- и реокинетической картинами процесса отверждения. Рассмотрено влияние деформирования на кинетику отверждения. Обсуждена роль неизотермических эффектов, вызванных различными причинами, а также постановка гидродинамических задач течения жидкостей с переменными реологическими свойствами.

Библиография — 143 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	509
II. Изменения релаксационных состояний при отверждении	510
III. Макрокинетика отверждения	511
IV. Реология (реокинетика) отверждения	519
V. Течение реакционноспособных олигомеров	523

I. ВВЕДЕНИЕ

Отверждение реакционноспособных олигомеров (PCO), т. е. переход от сравнительно маловязкой жидкости к твердому нетекучему материалу, является одним из основных технологических процессов, связанных с химией высокомолекулярных соединений и широко используемых в различных областях современной промышленности, включая аэрокосмическую технику, машиностроение, энергетику и т. д. Этот процесс происходит при производстве армированных пластиков любых типов, играет важную роль при нанесении защитных и изолирующих покрытий, а в последнее время находит применение при изготовлении изделий конструкционного назначения. Разнообразие строения PCO, возможность их сравнительно простого совмещения с разнообразными наполнителями и армирующими элементами обуславливают не только чрезвычайно широкий спектр свойств конечных продуктов и изделий из них, но и осуществление различных вариантов кинетики реакций, происходящих при отверждении PCO, равно как и топологии образующихся структур. Многие проблемы, связанные с химией PCO, рассматривались не только в сотнях оригинальных работ, но и в обобщающих монографиях [1].

Вместе с тем существует важный аспект общей проблемы изучения процессов отверждения PCO, который пока сравнительно слабо отражен в научной литературе, хотя его принципиальная и технологическая значимость несомненны. Речь идет об общих закономерностях изменения во времени реологических свойств PCO в процессе отверждения, так что возникает единая макро- и реокинетическая проблема, состоящая в установлении соответствия между макрокинетикой процесса отверждения и изменением реологических свойств PCO как следствия этого процесса. Термин «кинетореология» или «реокинетика», впервые предложенный в 1976 г. [2] и затем появившийся в отечественной литературе [3], удачно отражает тот круг вопросов, который должна рассматривать кинетика изменения реологических свойств; существенна однако необходимость установления связи реокинетики с макрокинетикой химического процесса [4]. Некоторые аспекты этой проблемы, рассматривавшиеся в литературе до 1980 г., были затронуты в обзоре [5]. Настоящий обзор посвящен более подробному обсуждению проблем,

связанных с макро- и реокинетикой отверждения олигомеров; рассмотрены преимущественно литературные данные за последние пять лет.

Изучение реокинетики процессов отверждения РСО представляет двоякий интерес. С одной стороны, измерение реологических свойств реакционной массы по ходу процесса — это метод слежения за ходом процесса. С другой стороны, собственно характеристики реологических свойств представляют прямой технологический интерес: в области сохранения текучего состояния — для оценки возможности и пути заполнения формы или осуществления пропитки армирующей структуры; после образования нетекучего продукта — для прямой оценки его механических (эксплуатационных) свойств.

Следует отметить, что многие методические приемы и экспериментальные методы, используемые для изучения реокинетики отверждения РСО, родственны или аналогичны приемам и методам, применяемым в технологии таких процессов, как «мономерное» или «литьевое» формование, когда конечным продуктом является не сшитый, а линейный полимер ниже температуры плавления [6—9]. Это усиливает общность реокинетической задачи и в то же время ставит новый вопрос о роли деформирования в химических процессах, приводящих к получению конечного продукта. Кроме того, следует подчеркнуть роль неизотермичности процессов отверждения [10—12], которая обусловлена существенным экзотермическим эффектом химических реакций, приводящих к отверждению, а также диссипативными тепловыделениями при течении высоковязких жидкостей и нагреванием от внешнего источника. Неизотермичность процесса сама по себе приводит к ряду новых явлений, имеющих общее значение для его кинетики и механики [10, 11].

II. ИЗМЕНЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

Реокинетические превращения при отверждении РСО связаны не только с изменением молекулярной структуры РСО (с увеличением длины цепи и/или степени разветвленности), но и (возможно, в первую очередь) с релаксационными переходами, происходящими даже в изотермических условиях при температуре формирования T_{Φ} вследствие

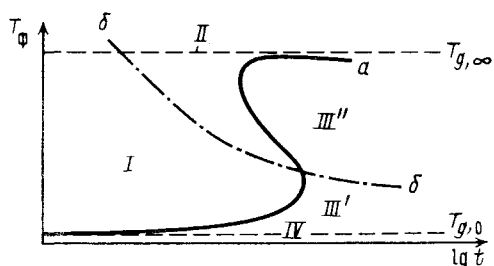


Рис. 1. Релаксационные состояния и переходы в процессах отверждения олигомеров [18]

смещения температуры стеклования T_g образующегося полимера. Этот принципиальный подход был сформулирован более 10 лет назад и развивался в большой серии работ [13—20]. Суть дела иллюстрирует рис. 1, на котором изображена схема релаксационных переходов в зависимости от T_{Φ} . Возможны несколько основных ситуаций. Во-первых, температура T_{Φ} может быть выше температуры стеклова-

ния конечного продукта $T_{g, \infty}$, который таким образом оказывается в высокоэластическом состоянии. Тогда в ходе отверждения исходная жидкость в некоторый момент времени теряет текучесть вследствие образования геля (т. е. происходит переход из текучего в высокоэластическое состояние), и реакция завершается в геле. Во-вторых, T_{Φ} может быть ниже $T_{g, \infty}$, и тогда вначале образуется гель (т. е. произойдет переход из текучего состояния в высокоэластическое), и затем происходит стеклование этого геля вследствие углубления реакции образования поперечных связей. В-третьих, при еще меньших значениях T_{Φ} может произойти стеклование реакционной массы до образования геля, что приведет к прекращению процесса структурирования на весьма неглубокой стадии. И наконец, в-четвертых, T_{Φ} может быть ниже температуры стеклования исходного вещества $T_{g, 0}$, и тогда реакция отверждения вообще не произойдет.

Возможные ситуации хорошо видны из температурно-временной диаграммы, (рис. 1), которая разграничена на ряд областей линиями стеклования исходного $T_{g,0}$ и конечного $T_{g,\infty}$ продуктов, образующегося геля (линия *aa*) и желатинизации — перехода из текучего в высокоэластическое состояние (линия *bb*). Соответственно *I* — это область текучего (жидкого) состояния, *II* — область высокоэластического состояния, *III'* — стеклообразной жидкости и *III''* — застеклованного эластомера, *IV* — область существования стеклообразного исходного реакционноспособного, но не реагирующего продукта. Путь изотермической реакции изображается горизонтальной линией, которая пересекает линии *aa* и *bb*; в моменты этих пересечений происходят релаксационные переходы, обнаруживаемые, например, по достижению максимумов тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ [13].

Соответственно положению линии $T_{\phi} = \text{const}$ — «пути реакции» — возможен выбор реологического метода контроля за ходом процесса. В области *I* — это вискозиметрия, но при приближении к линии *bb* вязкость возрастает неограниченно и материал теряет текучесть. Во всех остальных областях о состоянии реакционной массы можно судить по значениям модуля упругости и тангенса угла механических потерь. Отметим еще, что *I* — это область «живучести» материала, т. е. состояния, в котором возможно придание ему желательной формы, в области *II* — химическая реакция может продолжаться; в областях *III*–*IV* реакция существенно замораживается, возможно, намного не доходя до равновесного состояния. Это означает, кроме того, что свойства получаемого продукта могут в очень сильной степени зависеть от пути реакции (т. е. от характера изменения температуры во времени), и их можно изменять, повышая температуру по сравнению с T_{ϕ} [21–23].

Диаграмма, изображенная на рис. 1, носит достаточно универсальный характер, поэтому важна ее конфигурация для различных отверждаемых систем, а также установление точной формы линии переходов. Последняя задача, очевидно, связана, во-первых, с описанием макрокинетики процесса отверждения, и, во-вторых, с заданием характера зависимости температур переходов от состава (и структуры) олигомерных продуктов. Первая из этих задач имеет общее значение для рассматриваемой здесь проблемы и ей посвящен следующий раздел обзора. Вторая задача в довольно общей форме затрагивалась впервые в работе [18] и, по-видимому, заслуживает дальнейшего анализа и решения применительно к основным классам отверждаемых систем.

III. МАКРОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ

1. Общие закономерности

Описание кинетики отверждения реакционноспособных олигомеров является одной из центральных проблем в этой области, решение которой позволяет, во-первых, судить о химизме процесса; во-вторых, ввести количественный параметр для сравнения между собой различных материалов, и, в-третьих, давать обоснованные прогнозы хода, производительности и эффективности реальных технологических процессов. Здесь возможны два существенно различных подхода: собственно кинетический и макрокинетический. В первом случае прямыми физическими или спектроскопическими методами судят об изменении концентрации тех или иных реакционноспособных групп. Такой метод вполне очевиден и дает наглядные результаты, но далеко не всегда эффективен с точки зрения оценки глубины и степени отверждения, а также характеристики получаемых продуктов. Это связано с тем, что процесс отверждения складывается из совокупности очень многих реакций, протекающих как одновременно, так и последовательно, причем одни и те же (по своей химической природе) реакции могут приводить к получению совершенно разных по свойствам материалов, так как топология продуктов однотипных реакций может быть принципиально различной [1, 24–26]. По-

этому этот метод оценки глубины прохождения реакции отверждения бесспорно имеет самостоятельное значение, но далеко не всегда исчерпывает проблему.

Более распространенным и, видимо, практически более эффективным оказался макрокинетический метод, основанный на наблюдении изменения во времени того или иного интегрального параметра, отражающего всю совокупность химических превращений, происходящих при отверждении олигомера. Здесь в принципе можно указать три основных методических подхода. Согласно первому из них, тем или иным химическим или физико-химическим методом измеряется концентрация реакционноспособных групп, и ее изменение во времени описывается подходящим уравнением, независимо от того, в какие реакции вступают эти группы и без детализации отдельных стадий химического процесса. Согласно второму способу, который может быть назван «калориметрическим», измеряется изменение полной теплоты реакции во времени и не обсуждается вопрос, какая именно из возможных реакций дает тот или иной вклад в наблюдаемый тепловой эффект. Так, если полный тепловой эффект реакции отверждения равен Q , а к моменту времени t выделилась теплота, равная $q(t)$, то за «калориметрическую» степень превращения β_k принимается величина $\beta_k = q(t)/Q$.

Такая оценка чрезвычайно распространена на практике, однако она имеет однозначный физический смысл только в том случае, если Q действительно отвечает полному превращению. Это имеет место (разумеется, при достаточной длительности наблюдения), когда конечный продукт остается в высокоэластическом состоянии. Если же происходит стеклование реакционной массы до завершения отверждения, то величина Q , отвечающая достижению линии *бб* на рис. 1, окажется зависящей от температуры T_Φ , а значение β_k , вычисляемое как отношение $q(t)/Q(T)$, не будет характеризовать степень превращения, поскольку одному и тому же значению этого отношения при разных температурах будет отвечать разная степень завершенности реакции [27, 28].

Третий распространенный способ оценки степени превращения основан на измерении той или иной физической характеристики вещества, зависящей от степени превращения, например, вязкости, модуля упругости, твердости и т. д. Так, если модуль упругости исходного продукта равен G_0 , конечного (находящегося в высокоэластическом состоянии) G_∞ , а величина модуля упругости реакционной массы в некоторый момент времени равна $G(t)$, то за «реологическую» степень превращения β_p можно принять величину $\beta_p = [G(t) - G_0]/(G_\infty - G_0)$. Дополнительным соображением в пользу введения такой меры глубины степени отверждения является известная концепция, связывающая величину модуля упругости отверждаемых олигомеров с плотностью сетки поперечных связей [23–25].

Следует заметить, что в общем случае нельзя ожидать совпадения значения β_k с β_p или с другими возможными характеристиками макрокинетики отверждения, поскольку эти величины могут отражать различные превращения вещества.

Показано, что на значениях β_k , β_p , как и других используемых в литературе мер глубины реакции отверждения, обычно никак не сказывается момент достижения гель-точки. Однако этот момент (отвечающую ему длительность реакции обозначим как t^*) всегда представляет самостоятельный интерес для физико-химии и технологии реакционноспособных олигомеров, причем величина t^* также является макрокинетической мерой процесса отверждения, а ее температурная зависимость — важная характеристика реакции. Поэтому значение t^* необходимо оценивать иными способами, например, по моменту достижения максимума $\lg \delta$ [13, 15], либо по моменту, когда вязкость η достигает некоторого условного высокого уровня [29], или когда можно полагать, что $\eta \rightarrow \infty$.

Достоверным свидетельством достижения гель-точки, т. е. образования сплошной трехмерной сетки, может служить появление остаточного равновесного (релаксационного) модуля упругости или модуля высо-

коэластичности [30]. Конечно, экспериментально достаточно трудно определить, появилась ли отличная от нуля составляющая модуля. В качестве экспериментально однозначного (однако более условного) критерия достижения t^* можно принять момент времени, когда модуль упругости достигает некоторого не очень большого, но легко измеримого значения, например 10^3 Па.

Интересно отметить, что определенный таким образом момент времени t^* коррелирует [30] (по крайней мере, в некоторых случаях) с другим условным, но также однозначно определяемым моментом — временем, когда достигается значение $\operatorname{tg} \delta = 1$. Последняя оценка, возможно особенно ценна практически, поскольку на примере девяти различных термореактивных смол было установлено [31], что время t^* , определенное по стандартизованному методу ASTM (отверждаемая смола медленно перемешивается вручную деревянной палочкой, и за t^* принимается такой момент, когда палочка ломается из-за высокой вязкости массы) и как точка, в которой действительная G' и мнимая G'' компоненты модуля упругости становятся равными друг другу (т. е. $\operatorname{tg} \delta = 1$), близки для систем, у которых t^* изменяется в очень широком диапазоне — от 1 до 1000 мин. Если же учесть условность оценки t^* по прочности деревянной палочки, то становится очевидным, что метод, основанный на измерении модуля упругости, конечно, предпочтительнее (если не считать того, что он требует дорогостоящей измерительной техники). Существенным при измерении модуля упругости является выбор частоты, так как t^* зависит от частоты. Действительно, увеличение частоты на порядок отвечает смещению точки t^* , в которой $G' = G''$, примерно на 1 мин по оси времени, что соответствует частотной зависимости точек релаксационных переходов. Поэтому в качестве «стандартной» рекомендуется [31] частота 1,6 Гц ($\omega = 10$ рад/с), которая примерно совпадает со скоростью сдвига, используемой при испытаниях по методу ASTM.

Способ оценки t^* как момента, в который $\operatorname{tg} \delta = 1$, очень нагляден и однозначен; однако он, вообще говоря, не должен коррелировать с другими методами. Так, при исследовании отверждения ненасыщенных полиэфирных смол было найдено [27], что точка, в которой $\operatorname{tg} \delta = 1$ совпадает с гелевой точкой, найденной методом ASTM, только при низких температурах отверждения; при повышении температуры значение $\operatorname{tg} \delta = 1$ достигается раньше, чем максимум модуля потерь G'' , характеризующий момент перехода.

Таким образом, очевидно, что как нельзя ожидать полного соответствия между β_k и β_r , так и значения t^* , оцененные разными методами, могут не совпадать между собой из-за условности используемых методов; абсолютной является лишь оценка t^* по моменту, когда $\eta \rightarrow \infty$, но само определение этой ситуации (достигаемой лишь асимптотически) также связано с большими или меньшими ошибками.

Что касается способа описания зависимости $\beta(t)$, то суть макрокинетического подхода, используемого для решения этой задачи, выражена уравнением [4, 10]

$$\dot{\beta} = K_0 f(\beta) e^{-U/RT} \quad (1)$$

где K_0 — нормирующий множитель, U — энергия активации процесса отверждения, а $f(\beta)$ — макрокинетическая функция. Смысл ее введения состоит в том, что в нее входит только один переменный параметр — степень превращения β , т. е. в таком подходе заведомо игнорируются различные, возможно, очень сложные варианты реакции отверждения как многоступенчатой реакции или как реакции, протекающей по нескольким параллельным направлениям и т. д., и все это приближенно обобщается одним фактором β .

Такой подход, вообще говоря, не гарантирует успеха, и нельзя заранее утверждать, что он применим во всех возможных ситуациях. Но опыт описания процессов отверждения очень большого количества олигомеров показал плодотворность этого подхода и возможность — при

надлежащем выборе вида функции $f(\beta)$ — описать с его помощью все реально встречавшиеся ситуации. Таким образом, проблема сводится к надлежащему выбору вида макрокинетической функции $f(\beta)$.

По-видимому, наиболее общий подход к выбору функции $f(\beta)$ предложен в работах [32–34], в которых макрокинетическое уравнение отверждения (1) для изотермического случая записано в следующей форме:

$$\dot{\beta} = (k_1 + k_2\beta^m)(1 - \beta)^n \quad (2)$$

где k_1 , k_2 , m и n — эмпирические постоянные, причем k_1 и k_2 могут зависеть от температуры по-разному, а m и n от температуры не зависят.

В отличие от многих ранних работ [35–38], где для описания макрокинетики предлагалось уравнение n -ого порядка (т. е. предполагалось, что $f(\beta) = (1 - \beta)^n$), в уравнении (2) явным образом учитывается важный для реакций отверждения эффект автоускорения, или автокатализа, отражаемый первым сомножителем в правой части уравнения (2).

Бесспорным достоинством уравнения (2) является его общий характер, а недостаток этого уравнения — в чрезмерной общности, так как четыре «свободные» константы — это, как правило, слишком много для того, чтобы получить однозначную макрокинетическую характеристику процесса отверждения. Поэтому в большинстве случаев оказывалось достаточным использование более простых соотношений, являющихся частными случаями уравнения (2).

Так, макрокинетика образования полиамида-6 описывается уравнением автокаталитического типа, но в гораздо более простой форме, которая получается из уравнения (2) при $m=n=1$ в предположении аррениусовской зависимости константы скорости реакции от температуры [9, 39–42]:

$$\dot{\beta} = K_0 e^{-U/RT} (1 - \beta) (1 + C\beta) \quad (3)$$

где имеются только два «свободных» параметра K_0 и C , которые варьируют в зависимости от условий синтеза, т. е. от концентраций катализатора и активатора, природы активных центров и т. п., а U — энергия активации процесса полимеризации.

Макрокинетика образования полиамида-12 из додекалактама описывается уравнением первого порядка, без автокаталитического члена, т. е. в этом случае $C=0$, [8, 9, 41]; однако это, конечно, исключительно простой и нетипичный случай.

Несомненно, наиболее общий случай представляет уравнение (2), но на практике желательно все же иметь достаточно простые значения констант m и n .

2. Макрокинетика структурирования основных типов РСО

Остановимся теперь на основных описанных в литературе результатах применения макрокинетического способа описания отверждения РСО. Важнейшим и наиболее часто исследуемым случаем, которому посвящено наибольшее количество публикаций, является отверждение эпоксидных смол. Было показано, что уравнение (2), где β наиболее часто определялось по результатам калориметрических измерений, вполне пригодно для этого случая при значениях констант $m=n=1$ [32, 33, 43, 44]. Этот вывод подводит итог довольно длительной дискуссии о характере макрокинетического уравнения для описания отверждения эпоксидных смол, поскольку ранее в различных публикациях для $f(\beta)$ предлагались уравнения нулевого [45], первого [46] и дробного [47] порядка по степени превращения. Вывод о протекании реакции отверждения эпоксидных смол с автоускорением был сформулирован авторами работы [33] и содержался также в работе [48] (на основании данных, полученных калориметрическим методом, т. е. по β_k), а позднее был подтвержден в [49] также реологическим методом, т. е. по β_r . В последней работе значение β определяли при отверждении диглицидилового

эфира бисфенола-А дициандиамином; при этом было установлено, что значение константы k_2 в уравнении (2), характеризующей эффект автоускорения реакции, достаточно велико, но при увеличении концентрации отвердителя эффект автоускорения вырождается.

Важное (в практическом и теоретическом отношениях) значение имеет вопрос о температурной зависимости скорости или продолжительности реакции структурирования. Здесь следует подчеркнуть, что величина эффективной энергии активации U может быть определена различными методами, которые, вообще говоря, могут давать разные результаты в зависимости от выбора условий сравнения значений сопоставляемого показателя в неизотермических условиях. Так, величина U , найденная по времени желатинизации, т. е. гель-точке, t^* , может не совпадать с величиной, определенной по температурной зависимости максимальной скорости изменения β или по времени, отвечающему достижению определенного уровня значений β и т. д. Имеет ли место совпадение величин U , найденных разными методами, зависит от вида макрокинетического уравнения для β и от наличия или отсутствия влияния температуры на входящие в него константы.

Очень наглядно несовпадение значений U , найденных по различным характерным точкам, было продемонстрировано в [50]; было найдено, что $U=55$ кДж/моль, если вычислять его значение по точке начала гелеобразования, $U=66$ кДж/моль — по скорости наиболее интенсивного нарастания модуля упругости (жесткости материала), $U=83$ кДж/моль — по моменту времени, отвечающему завершению интенсивного роста модуля и, наконец, $U=103$ кДж/моль — по времени достижения конечного значения модуля. Обнаруженное монотонное возрастание U по мере смещения от начала к концу реакции довольно показательно, ибо, по-видимому, оно указывает на то, что две константы, определяющие макрокинетику процесса структурирования, все же поразному зависят от температуры, так что единого значения U не существует. В этом отношении своеобразным простым исключением представляется ситуация, описанная в [49], авторы которой нашли, что константа автоускорения от температуры не зависит, а эффективная энергия активации (70 кДж/моль), определенная по $\dot{\beta}$ (или по константе скорости $K=K_0 e^{-U/RT}$), оказалась совпадающей с величинами, вычисленными по температурной зависимости $1/t^*$ и по калориметрическим данным [46], опубликованным ранее.

Следует, однако, отметить, что и в работе [51] энергия активации, вычисленная по спектроскопическим данным для различных стадий реакции взаимодействия бисфенола-А с дициандиамидом, оказалась одинаковой, но равной 84 кДж/моль. С приведенными высокими величинами U контрастирует существенно меньшее значение $U=51$ кДж/моль, полученное в [19] для реакции взаимодействия смеси диглицидиловых эфиров с 2,4-толуилен-1,1'-бис-3,3-диметилмочевинной.

Конечно, конкретные значения U зависят от детального состава реакционной массы, поскольку лимитирующая реакция может быть различной. Так, для эпоксиэлементорганического олигомера, отверждаемого олигобутоксититанфосфороксидом, в зависимости от содержания последнего эффективная энергия активации, найденная по температурной зависимости $1/t^*$, изменялась в пределах 47–60 кДж/моль [52].

Несколько более детализированные результаты макрокинетического исследования процесса структурирования эпоксидных смол (без расшифровки состава отверждаемой композиции) были даны в [53], опирающейся на некоторые ранние результаты калориметрических исследований [54–56]. Авторы работ [53] обнаружили, что, во-первых, на кривых, получаемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии, фиксируются два «горба», что отвечает существованию двух основных различных реакций, и, во-вторых, зависимость $\beta(t)$ описывается в разных областях значений β разными макрокинетическими уравнениями, причем при $\beta > 0,3$ оказалось достаточно пригодно уравнение первого порядка с $U=56,6$ кДж/моль. При малых β скорость реакции опи-

сывалась весьма сложным уравнением, включающим две константы, по-разному зависящие от температуры, так что единого значения энергии активации не существует.

По-видимому, если пойти по пути «усреднения», то за наиболее вероятную (наиболее часто приводимую в литературе) величину U для реакции эпоксидных групп следует принять [46, 57, 58] значение $U \approx \approx 84$ кДж/моль; однако в работе [57] указывается, что возможны случаи, когда температурная зависимость скорости реакции (или t^*) вообще не описывается аррениусовской зависимостью, а в [58] приводятся и более низкие значения U . (Выше уже говорилось и о других значениях U и различных способах описания температурной зависимости отверждения эпоксидных смол.)

В заключение обсуждения макрокинетики отверждения эпоксидных олигомеров отметим еще некоторые факты, связанные с этой реакцией. Во-первых, следует с осторожностью подходить к оценке β_0 , так как необходимо учесть весьма значительное — почти в два раза — изменение коэффициентов теплоемкости и температуропроводности в процессе отверждения [44]. Во-вторых, степень превращения в гель точке β^* меняется весьма значительно в зависимости от состава (функциональности) реакционной массы, но, как правило, существенно отклоняется от теоретических оценок. Так, для тетрафункциональных соединений $\beta^* = 0,3—0,47$ (вместо теоретического значения 0,58), что в общем случае связано с неучитываемой ролью вторичных реакций [57]. Значения β^* , различающиеся в очень значительной степени в зависимости от рецептуры отверждаемой композиции, приводятся в [59]. Естественно, что не следует ожидать совпадения значений β^* и момента появления в реакционной системе гель-фракции [52]. В общем случае это, по-видимому, связано с гетерогенностью образующейся сетки [50, 60].

В связи с развитием «олигомерной» технологии было выполнено большое количество исследований, посвященных образованию полиуретанов. Макрокинетику этого процесса нередко описывали уравнением степенного типа [61, 62] с $n=1,5$, что диктовалось прежде всего соображениями удобства решения гидродинамических задач, связанных с применением этого уравнения [62—64], хотя сами предложившие его авторы [61] отмечали, что оно дает недостаточно точное приближение к реальной картине явления. В [65] кинетика образования полиуретанов — на основании результатов измерений, выполненных методом ДСК — описывалась уравнением второго порядка. Более сложное, двухчленное уравнение, отражающее как прямую реакцию второго порядка, так и обратную реакцию первого порядка, было предложено в [66].

В действительности, обсуждаемая реакция — довольно сложная, и уравнение второго порядка, которое, казалось бы, должно быть достаточно эффективным, по крайней мере при использовании бифункционального отвердителя, неприменимо для всего процесса полимеризации, хотя может с успехом описывать более или менее протяженные области процесса [67]. Как и в предыдущем случае, наиболее полное и точное описание зависимости $\beta(t)$ для полиуретанов достигается при использовании макрокинетического уравнения типа (2). Однако применительно именно к полиуретанам выявился существенно новый аспект этого уравнения, а именно оказалось [68], что в уравнении (3), являющемся основным частным случаем (2), константа $C < 0$. Это означает, что реакция отверждения в принципе не доходит до конца: при $\beta = C^{-1}$ скорость процесса падает до нуля, т. е. реакция останавливается при этом значении β , причем это происходит как в изотермическом, так и в адиабатическом режиме полимеризации.

Третий основной объект, которому посвящено большое количество исследований макрокинетики отверждения, — это ненасыщенные полиэфирные смолы. В сущности, именно для этого материала, наряду с эпоксидными смолами, было сформулировано [32, 44, 69, 70] уравнение типа (3), хотя в самых ранних публикациях использовалось более простое уравнение степенного типа [71]. Более поздние исследования под-

твердили справедливость макрокинетического уравнения (3) [27, 28, 72–76].

Интересно отметить следующие результаты этих работ. Во-первых, сумма показателей $m+n=2$, что снижает количество «свободных» констант. Во-вторых, m и n от температуры практически не зависят (на изменение m и n с температурой указывалось лишь в [27]). В-третьих, в то время как и k_1 , и k_2 зависят от температуры очень сильно, их отношение, характеризующее эффект автоускорения отверждения, к изменению температуры практически нечувствительно. Эффективная энергия активации, вычисленная многими авторами по k_2 , лежит в диапазоне 76 ± 3 кДж/моль; в [27] приводилось тоже значение U , вычисленное по k_2 , но существенно более высокое (~ 103 кДж/моль), чем найденное по температурной зависимости k_1 . Лишь в работе [77] давалось значительно более низкое значение $U \approx 40$ кДж/моль, найденное по температурной зависимости динамического модуля упругости, измеренного при фиксированной частоте.

Ниже приводятся значения m и n , найденные различными авторами.

m	0,25	0,33	0,45	0,49
n	1,75	1,67	1,55	1,51
Ссылки	[32]	[69]	[70]	[27]

Особенно интересно отметить, что критическое значение гель-точки β^* , определяемой как момент, когда $\eta \rightarrow \infty$, в сильной степени зависит от температуры [27, 28]. Видимо, это связано с влиянием температуры на степень гетерогенности образующейся структуры полимера.

Работ, посвященных изучению макрокинетики отверждения других систем, кроме трех перечисленных выше, немного. Это прежде всего работы, касающиеся отверждения метилфенилсилоксанового олигомера [78, 79] и других низкомолекулярных кремнийорганических каучуков [80]. Хотя ограниченные области изменения β могут описываться уравнениями n -ого порядка (в частности, с $n=2$ [78]), но все же расширение области анализируемых значений β приводит к необходимости привлечения макрокинетического уравнения типа (2) или (3). Впрочем, в некоторых случаях (подобно тому, как это наблюдалось для полиуретанов) может иметь место ситуация, когда $C < 0$ [80].

Можно найти и другие примеры исследования кинетики структурирования различных продуктов (не обязательно отверждения): в некоторых случаях это может быть циклизация [81], сополимеризация органосилоксановых олигомеров [82], различные внутрицепные превращения [15, 83, 84] и т. д. Однако экспериментальные данные, приводимые в этих и некоторых других работах, реально не подвергались количественному макрокинетическому анализу, что ставит их рассмотрение несколько вне рамок настоящего обзора.

При рассмотрении макрокинетики процессов отверждения важное место занимают проблемы, связанные с неизотермичностью материала по объему [10–12]. Возможны три источника неизотермичности: теплообмен с окружающей средой, экзотермический эффект реакции и диссипация работы внешнего трения. При рассмотрении неизотермической макрокинетики причина локального изменения температуры несущественна, но все же внешний источник тепла обычно играет меньшую роль, нежели внутренние. Фактор диссипативных тепловыделений будет рассмотрен ниже в разделе, посвященном реологии РСО. Здесь же обратим особое внимание на экзотермические эффекты, тем более, что во многих практически важных случаях, отверждение может происходить почти в адиабатических условиях, а скачок температуры, обусловленный экзотермичностью реакции, может превышать 100° [85].

Поэтому чрезвычайно важно иметь способ расчета отверждения в неизотермических условиях. Он основан на интегрировании уравнения (1) с учетом известной зависимости $T(t)$ или зависимости, задаваемой ходом самого процесса; такая зависимость просто записывается в адиа-

батическом режиме [10, 11]

$$T(t) = T_0 + \frac{Q}{c\rho}\beta$$

где Q — полный тепловой эффект реакции, c — теплоемкость, ρ — плотность, T_0 — начальная температура. В общем случае фактор $c\rho$ может зависеть от T , что требует самостоятельного рассмотрения. При подстановке этого выражения в (1) получается уравнение, содержащее только одну неизвестную функцию $\beta(t)$, которая может быть найдена численными методами. Естественно, что при этом без труда находится и $T(t)$. В сущности совершенно аналогичный подход применим, если температурная зависимость β описывается не экспоненциальным, а другим уравнением, например известным уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри [86]. Такой обобщенный подход применим и при расчете изменения вязкости в неизотермических условиях [59, 87].

Более сложен, но вполне доступен при современном уровне развития вычислительной техники расчет $\beta(t)$ и $T(t)$ и не в адиабатическом режиме, а в условиях частичного теплоотвода тепла реакции к окружающей среде [8].

Изменение температуры системы при отверждении РСО играет столь важную роль, что на этой основе может быть предложен метод контроля и регулирования хода технологического процесса путем измерения температуры в отдельных точках отверждаемого материала [88].

Разнообразные аспекты проблемы неизотермической полимеризации (и отверждения) подробно рассматривались в обзорах [10–12]. Здесь хотелось бы отметить только одно явление, связанное с неизотермичностью — это фронтальное распространение реакции вследствие экзотермичности процесса при ее «зажигании» в некоторой локальной области [12, 89, 90], являющееся одним из наиболее эффективных способов осуществления отверждения. Это явление имеет общее значение и может возникать при реакциях различного типа — радикальной полимеризации [91], полимеризации в суспензии [92] и т. д. Недавно было показано [93, 94], что фронтальная полимеризация также может происходить при совмещенном процессе, а именно, когда на экзотермический эффект полимеризации накладываются тепловыделения, обусловленные кристаллизацией образующегося продукта. Хотя пока неясно, может ли такая «бегущая волна» возникать при отверждении, но ее возможность для родственного процесса «химического формования» при анионной активированной полимеризации лактамов несомненна.

В заключение этого раздела отметим, что макрокинетика процесса отверждения как в изотермическом, так и в неизотермическом случаях, строится достаточно просто, если реакция происходит в кинетической области. При переходе в диффузионно-контролируемую область положение принципиально усложняется, вплоть до того, что даже адиабатический подъем температуры, характеризующий глубину превращения, начинает зависеть от скорости перемешивания, характеризуемой числом Рейнольдса [95]. Тем не менее положение — с точки зрения центральной для настоящего обзора цели математического моделирования процесса отверждения РСО в целом — упрощается тем, что пока реакция происходит в подводящих каналах, где имеет место течение (и перемешивание), вязкость среды невелика, материал гомогенен и можно полагать, что начальные стадии отверждения происходят в кинетической области. После заполнения формы, где совершается собственно отверждение РСО, течения вообще нет, реакция происходит в недеформируемом материале и поэтому его макрокинетика отражает ситуацию, хотя возможно и сложную, но подобную для сопоставляемых условий (т. е. для различных рецептур и разных геометрических размеров изделия).

IV. РЕОЛОГИЯ (РЕОКИНЕТИКА) ОТВЕРЖДЕНИЯ

Наиболее широко используются два реологических метода наблюдения за кинетикой структурирования олигомеров — изменение вязкости η и модуля упругости G , причем последний может также измеряться в динамическом режиме периодических колебаний [4, 5]. Общий характер изменения η и G во времени t представлен на рис. 2, причем эта схема относится к случаю, когда при $t > t^*$ отверждаемая система находится в высокоэластическом (или гелеобразном) состоянии, так что реакция отверждения может протекать до конца. Обращает на себя внимание тот факт, что модуль упругости начинает увеличиваться раньше момента t^* . Это явление наблюдается, когда исходные олигомеры обладают достаточно длинной цепью, чтобы проявлялась ее гибкость, или если наряду с образованием поперечных связей происходит (продолжается) удлинение цепи при взаимодействии концевых реакционноспособных групп. В таких случаях появление $G \neq 0$ обусловлено образованием физических зацеплений, дающих вклад в сетчатую структуру, которая в целом образуется вследствие существования узлов не только химической, но и физической природы [96]. Интересно отметить и то, что на характере роста модуля, как правило, не отражается достижение t^* , в то время как при приближении к этой точке чрезвычайно резко растет вязкость: при $t \rightarrow t^*$ материал теряет текучесть ($\eta \rightarrow \infty$).

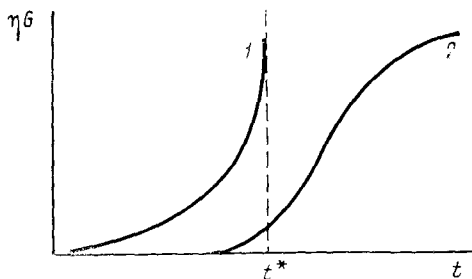


Рис. 2. Характер изменения вязкости (1) и модуля упругости (2) во времени в процессе отверждения олигомера

Характер изменения модуля упругости в процессе отверждения в основном был обсужден в предыдущем разделе, где в качестве одного из возможных параметров для оценки глубины превращения была предложена величина β , вычисляемая по относительному изменению модуля упругости при отверждении. Это, в сущности, исчерпывает проблему макрокинетического описания процесса отверждения по изменению модуля упругости, особенно если добавить, что измерение модуля G стоит в том же ряду физических методов контроля процесса отверждения РСО, как и способы измерения кинетики отверждения диэлектрическим методом по изменению проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (по этому поводу было опубликовано довольно много работ; из последних упомянем [97, 98]), по изменению электропроводности композиции [99], по времени спин-спиновой релаксации, измеряемой импульсным методом ЯМР [100], по изменению показателя преломления [101] и т. д.

Однако вискозиметрические измерения в области $t < t^*$ имеют самостоятельное значение. Во-первых, в этой области все методы, основанные на измерении плотности сетки поперечных связей, непригодны (поскольку сетки на этой стадии процесса отверждения еще нет); во-вторых, измерение зависимости $\eta(t)$ необходимо для технологического контроля «живучести» и качества РСО и композиций на их основе; в-третьих, количественная оценка зависимости $\eta(\beta)$ является основой для решения всех гидродинамических задач, связанных с течением в литниковых каналах, заполнением формы и т. п.; наконец, в-четвертых, измеренные значения вязкости могут быть непосредственно сопоставлены с молекулярными характеристиками вещества, особенно если речь идет не о структурировании, а об удлинении цепи при взаимодействии концевых групп или полимераналогичных превращениях в цепи.

В настоящее время для описания зависимости $\eta(t)$ при отверждении РСО обсуждаются уравнения двух типов. В уравнениях первого типа явным образом предполагается, что при $t \rightarrow t^*$ вязкость возрастает

неограниченно. В уравнениях второго типа также постулируется резкий, обычно экспоненциальный, рост вязкости, но само уравнение формально не содержит особой точки.

Из уравнений первого типа наиболее интересны выражения степенного вида, следующие из скейлинговых представлений [102–105]:

$$\eta \sim (\beta^* - \beta)^{-s} \quad (4)$$

Уравнения такого вида применимы к очень узкой области значений β вблизи β^* , когда $(\beta^* - \beta)/\beta^* \ll 1$; поскольку в таком узком диапазоне изменения β можно предполагать, что $\beta \sim t$, то вместо уравнения (4) записывается аналогичное по структуре соотношение:

$$\eta \sim (t^* - t)^{-s} \quad (5)$$

где s — некоторая константа, которая, согласно имеющимся измерениям [105] для двух различных по химической природе систем, составляет $0,78 \pm 0,05$, причем этот результат совпадает с ожидаемой теоретической оценкой, полученной методом Монте-Карло [105].

Что касается вопроса о связи между вязкостными свойствами отверждаемого РСО и его молекулярными характеристиками, то наиболее систематично он исследован и решен для полиуретанов, что, вероятно, обусловлено тем, что пока это практически единственный объект, для которого в промышленных масштабах реализован метод «олигомерного» формирования, требующий серьезных количественных расчетов.

Согласно имеющимся данным [62, 106, 107], зависимость вязкости η от среднemasсовой молекулярной массы \bar{M}_w выражается формулой:

$$\eta = A \bar{M}_w^a \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

где A , a и E — константы. В этом подходе наиболее существенно, что \bar{M}_w однозначно связывается со степенью превращения, причем при $\beta \rightarrow \beta^*$ получается $\bar{M}_w \rightarrow \infty$ и, следовательно, $\eta \rightarrow \infty$, т. е., во-первых, в уравнении (6) явным образом выражено существование гель-точки, и, во-вторых, может быть установлена однозначная функция $\eta(\beta, T)$. Последнее было сделано авторами работ [108, 109], которые показали, что весь комплекс экспериментальных данных по зависимости $\eta(\beta, T)$ может быть описан обобщенной формулой [108, 109]:

$$\frac{\eta(\beta, T)}{\eta_0(T)} = \left(\frac{\beta^*}{\beta^* - \beta}\right)^{A+B\beta} \quad (7)$$

Здесь η_0 — исходная вязкость системы, причем влияние температуры на вязкость выражено через зависимость $\eta_0(T)$, если, конечно, не учитывать влияния температуры на кинетику отверждения. Интересно также отметить, что во всех исследованных случаях константы A и B принимали «универсальные» значения $A = 3,5$; $B = -2,0$.

Существование такой обобщенной зависимости $\eta(\beta, T)$ тем более примечательно, что обсуждаемая реакция проходила не в гомогенных условиях, а сопровождалась разделением фаз [108, 110]; тем не менее удалось найти общий закон изменения вязкости, справедливый в течение времени от начала реакции и непосредственно до достижения гель-точки, т. е. изменении вязкости в пределах пяти десятичных порядков [106].

В настоящее время трудно сказать, можно ли распространить такой подход на другие РСО. В качественной форме, вероятно, ответ должен быть положительным, но поиски оптимальных конкретных количественных соотношений остаются до сих пор самостоятельной трудоемкой задачей. В этом отношении стоит подчеркнуть, что для каждой системы возможны свои проблемы. Так, например, при отверждении полиэфиров наблюдали не только рост β^* с повышением температуры с соответствующим смещением зависимости $\eta(\beta)$ в сторону больших значений β , но и возможность течения полимера, хотя и с очень большой вязкостью, при $\beta > \beta^*$, что было связано с образованием сильно гетерогенной сус-

пензии [27]. При отверждении эпоксидных смол, проводимом при разных температурах, было установлено [58], что зависимости $\eta(t)$ могут быть совмещены путем вертикального сдвига графика на величину a_η и горизонтального сдвига на величину a_t , причем из температурной зависимости a_η можно найти эффективную энергию активации вязкого течения, а a_t — процесса сшивания.

Уравнения второго типа, предлагавшиеся для описания изменения вязкости при отверждении РСО, явным образом не учитывают существование геле-точки, что хорошо видно по наиболее широко распространенному из них [32, 33]:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt) \quad (8)$$

где η_0 — начальное значение вязкости, зависящее от температуры, k — константа, характеризующая влияние скорости химической реакции на рост вязкости, которая, в свою очередь, зависит от температуры, так что можно записать:

$$\eta_0 = \eta_\infty \exp(E/RT) \quad (9)$$

$$k = k_\infty \exp(U/RT) \quad (10)$$

Очевидно, что влияние температуры на вязкость сильнее проявляется через k , чем через η_0 , поскольку в первом случае дважды фигурирует экспонента. Из уравнения (8) также вытекает, что $\eta \rightarrow \infty$ лишь при $t \rightarrow \infty$, так что, казалось бы, геле-точки не существует. Конечно, это лишь формальное соображение, так как за t^* , очевидно, практически всегда можно принять время, отвечающее достижению некоторого постоянного уровня вязкости; однако при решении прикладных задач уравнение (8) может оказаться более удобным, чем ранее рассмотренные формулы, формально более строгие. Аналогичным образом может быть сформулировано уравнение с аргументом β :

$$\eta = \eta_0 \exp(k'\beta) \quad (11)$$

$$k' = k'_\infty \exp(E'/RT) \quad (12)$$

Использование формул (8)–(12) позволяет легко обобщить зависимость $\eta(t)$ на случай отверждения в неизотермических условиях, что подробно разбиралось в обзоре [5], так что здесь этот вопрос рассматриваться не будет.

Уравнения типа (11) действительно с успехом применялись для описания реальных отверждаемых систем. Так, формула (11) с хорошей точностью описывает [53] зависимость $\eta(\beta)$ при отверждении эпоксидных смол при изменении вязкости в диапазоне трех десятичных порядков; при этом было найдено, что $k' = 14,1 \pm 1,2$. Величина же эффективной энергии активации E , отражающей температурную зависимость вязкости, составляла 90,8 кДж/моль, что заметно превысило значения энергии активации, найденные по β_k (которые обсуждались выше). Этот факт является очевидным следствием того обстоятельства, что E «вбирает» в себя энергию активации химической реакции и вязкого течения, причем значения этих величин не аддитивны [4, 111, 112].

В связи с практической значимостью формул экспоненциального типа интерес представляет установление корреляций между входящими в них значениями констант и особенностями состава композиций на основе РСО. Это весьма перспективный путь количественной оценки качества исходных отверждаемых материалов. Многочисленные примеры, относящиеся к этому подходу, содержатся в работе [59]. В сущности, аналогичный по смыслу, хотя и не содержащий математической обработки, способ оценки эффективности катализаторов образования полиуретанов в реакции удлинения цепи предлагался в работе [113].

Использование реологических методов для изучения макрокинетики отверждения РСО ставит некоторые вопросы о роли скорости деформирования, а именно: 1) влияет ли скорость сдвига $\dot{\gamma}$, при которой проводятся измерения, на характер зависимости $\eta(t)$, т. е. на кинетику про-

цесса; 2) какова форма реологического уравнения, т. е. зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma}$) для различных стадий отверждения РСО. Видимо, общего ответа на эти вопросы не существует, а в зависимости от природы реакционной массы ответ может быть различным.

Что касается роли скорости сдвига $\dot{\gamma}$, то обычно $\dot{\gamma}$ не влияет на темп возрастания вязкости. Во всяком случае, специальные исследования этого вопроса, относящиеся к образованию полиуретанов, показали [108], что даже в условиях разделения фаз ни изменение $\dot{\gamma}$, ни переход от непрерывного к периодическому (только в момент измерения вязкости) деформированию не влияли на наблюдаемый характер роста вязкости $\eta(t)$. Видимо, такая ситуация отвечает полимеризации в гомогенных условиях, тогда как при переходе в гетерогенную область следует ожидать влияния деформирования на скорость отверждения. Так, теоретически показано [114], что в диффузионно-контролируемых реакциях увеличение механических напряжений приводит к повышению скорости химической реакции. Однако на практике, по крайней мере, в одном исследованном случае [115], наблюдалась прямо обратная картина: в условиях разделения фаз (когда образующийся полимер был нерастворим в реакционной среде) повышение скорости деформирования приводило к существенному замедлению реакции.

Следует, однако, заметить, что экспериментальных данных, посвященных этой проблеме, очень мало, а имеющиеся сведения неоднозначны. Так, сведения, приводимые в некоторых работах [116, 117] о влиянии деформирования на скорость радикальной полимеризации вряд ли достоверны, так как при использованных в этих работах режимах деформирования, видимо, имели место диссипативные тепловыделения, достаточные для того, чтобы привести к описанному изменению скорости в силу отклонения от изотермических условий полимеризации (о роли диссипативного разогрева см. ниже) [118].

Вообще же вопрос о кинетической роли деформирования в процессах полимеризации и отверждения РСО изучен пока явно недостаточно: в настоящее время не известны ни масштабы, ни границы проявления влияния деформирования на эти процессы.

В этом же ряду явлений стоит влияние периодического сдвигового деформирования на скорость отверждения РСО. Этот эффект был впервые описан довольно давно [119], причем подчеркивалось, что периодическое деформирование влияет не только на кинетику отверждения, но и на свойства конечных продуктов. Последующие публикации [120—122] подтвердили эти наблюдения; однако и здесь вопрос о количественном описании и границах этого явления остается в целом открытым.

Своеобразным случаем влияния деформирования на кинетику отверждения РСО является ситуация, когда интенсивное деформирование приводит к существенным тепловыделениям, которые, в свою очередь, повышают температуру реакционной массы и тем самым заметно ускоряют отверждение. Наблюдения такого рода были описаны в работах [123, 124], а впоследствии была развита полная количественная теория, объясняющая этот эффект и согласующаяся с экспериментом, которая практически исключила необходимость рассмотрения деформирования как непосредственно кинетического фактора и связала роль деформирования только с обусловленной им неизотермичностью процесса отверждения [125—128]. Этот эффект может ускорять отверждение РСО в десятки раз, но лишь в силу внутренней неизотермичности процесса.

Еще один вопрос, который относится к этому кругу проблем — это характер зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для РСО. На начальных стадиях отверждения реакционноспособные олигомеры, как правило, представляют собой ньютоновские жидкости [109, 129], не проявляющие упругости, хотя и возможны аномальные случаи [130]. В целом по реологическим свойствам РСО не отличаются от любых других полимерных материалов [131], а вопросы, связанные со спецификой поведения наполненных композиций на основе РСО, обсуждены в [5]. При решении прикладных

задач, связанных с химическим формованием изделий из РСО, текущая жидкость обычно считается ньютоновской, но с вязкостью, зависящей от времени или от степени превращения [62, 63, 129, 132]; иногда (подобно тому, как это делается почти во всех случаях, когда рассматриваются теоретические проблемы, связанные с течением термопластов [133]) пользуются и так называемым степенным законом [64]. Наиболее полное реологическое уравнение состояния такого рода включает слагаемое, учитывающее существование области течения с постоянной (наибольшей ньютоновской) вязкостью, а также переход к области течения (при достаточно высоких скоростях сдвига), описываемой степенным законом [64], причем эффект аномально-вязкого течения определяется безразмерным произведением $\lambda\dot{\gamma}$, где время релаксации λ само зависит от степени превращения. Наступление этого эффекта смещается в сторону тем меньших скоростей сдвига, чем выше λ , т. е. чем глубже произошло отверждение. Далее, для наполненных композиций на основе РСО необходим учет существования предела текучести [134], впрочем, как и для любых других наполненных расплавов полимеров (подробно этот вопрос обсуждался в раннем обзоре [5], поэтому здесь нет необходимости останавливаться на этом вопросе).

Хотя в абсолютном большинстве случаев, когда говорят о реологии РСО, то имеют в виду их вязкостные свойства, в действительности вопрос следует понимать шире, привлекая к рассмотрению и иные характеристики этих сред. Прежде всего, следует упомянуть их упругость, характеризующуюся появлением нормальных напряжений σ_w [131]. Уже в ранней работе [135] указывалось, что эластичность материала изменяется в области структурирования значительно сильнее, чем его вязкость. Измерения изменений упругости РСО в процессе отверждения немногочисленны [27, 28], но все они демонстрируют как роль нормальных напряжений, так и методические трудности, связанные с измерениями σ_w и трактовкой результатов измерений: в процессе отверждения происходит уменьшение объема РСО, что выглядит как появление отрицательных σ_w , хотя в действительности это не связано с теми напряжениями σ_w , которые появляются при сдвиговом течении вязкоупругих жидкостей и собственно представляют интерес с точки зрения реологии полимеров и реокинетики структурирования РСО.

В. ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Развитие технологии химического «реакционного» формования вызвало интерес к новому классу гидродинамических задач — течению жидкостей с изменяющимися во времени реологическими свойствами. Наиболее близким аналогом этих задач являются проблемы неизотермического течения, когда вязкость зависит от температуры. В случае РСО неизотермичность оказывается лишь одним из аспектов более сложной общей проблемы течения с переменной вязкостью, и даже не самым главным. В сущности, речь идет о классических гидродинамических задачах, но в новой постановке.

В рамках данного обзора неуместно рассматривать математическую сторону проблемы, но целесообразно остановиться на принципиальных отправных точках. Общая постановка задач о течении жидкостей с переменной вязкостью содержалась в ряде работ [62—64, 66, 129, 132, 136—140], идеи которых в сущности идентичны. Они состоят во введении в уравнение равновесия зависимости вязкости либо от времени, либо от степени превращения; в последнем случае необходимо дополнительно вводить в рассмотрение кинетическое уравнение для степени превращения. Изотермичность процесса, которая обусловлена не только теплообменом со стенками, но и диссипативными тепловыделениями и экзотермическим эффектом реакции отверждения, не вносит принципиальных сложностей в решение задачи [132], хотя увеличивает объем необходимых вычислений. В любом случае необходимо, конечно, использование достаточно мощной вычислительной техники для получения ко-

личественных результатов. Не играет существенной роли также выбор реологического уравнения состояния. Однако принципиально важным представляется формулировка динамических граничных условий на стенке канала. Обычная гипотеза прилипания далеко не во всех случаях оказывается удовлетворительной. Дело в том, что для отверждаемых композиций всегда достигается такое время, когда $\eta \rightarrow \infty$, что отвечает образованию налипающего на стенки канала неподвижного слоя, разрастающегося со временем, пока весь канал не «зарастет» массой, не способной течь, это в принципе исключает возможность стационарного течения. Поэтому для того, чтобы обеспечить возможность стационарного течения, необходимо принять предположение о возникновении пристенного скольжения [64, 134].

Строгая постановка задач о течении в каналах жидкостей с изменяющимися реологическими свойствами как в напорном, так и в безнапорном потоках позволяет определить все существенные гидродинамические характеристики, — такие как распределение скоростей, степеней превращения и температур по сечению и длине канала, а также длину полного превращения. Последнее понятие не фигурирует в обычной гидродинамике, но здесь оно существенно, ибо характеризует длину канала, необходимую для того, чтобы даже в самой неблагоприятной точке была достигнута заданная степень превращения β (для отверждаемых РСО она, очевидно, должна быть меньше β^*). Конкретные результаты расчетов в таких задачах весьма не тривиальны и часто неожиданны; они показывают существование весьма своеобразных характеристик потока, однако их рассмотрение является самостоятельной задачей, а здесь целесообразно ограничиться постановочными вопросами, но не гидродинамическим анализом.

Однако, если задачи о течении по заполненным каналам по своей постановке довольно наглядны, то не столь очевидны задачи, связанные с течением в неполностью заполненном канале или с движением потока отверждаемой жидкости со свободной поверхностью на фронте потока. Очевидно, что для технологии химического формования эта задача не менее важна, чем задача о стационарном течении через полностью заполненные каналы; это обусловило необходимость анализа таких задач.

Из многочисленных прямых наблюдений давно известно, что в области фронта потока имеет место так называемый «фонтанный» эффект [63, 66, 141—143], состоящий в растекании жидкости из осевой зоны к стенкам, что приводит к существенному выравниванию длительностей пребывания различных частиц жидкости в канале и тем самым — к значительному изменению всей гидродинамической обстановки по сравнению с одномерным потоком. Таким образом, течение вблизи фронта становится двумерным, в отличие от одномерного течения в заполненном канале. Строгая постановка такой задачи очень сложна, и практически все авторы, затрагивающие эту проблему, указывали, что нет необходимости в таком строгом подходе, поскольку достаточно принять некоторую приближенную эмпирическую модель перетока жидкости из центра к стенке, основанную на экспериментальных данных [66], а детализация картины течения на фронте не вносит принципиальных изменений в итоговую картину. Так как несомненно, что фонтанный эффект оказывает существенное влияние на всю ситуацию в заполненном канале (или форме), включая распределение времен пребывания, степени превращения, молекулярных и реологических характеристик вещества, выбор адекватной модели этого явления остается чрезвычайно важной проблемой теории химического формования.

* *
*

Возникновение и развитие современной технологии изготовления полимерных изделий методом химического формования выдвинуло целый ряд новых проблем. К химическим задачам, связанным с требованиями к свойствам получаемого материала, добавились физико-химические

задачи, обусловленные необходимостью обеспечения заданной кинетики отверждения, а также механические задачи, поскольку реологические характеристики продуктов и закономерности течения формуемых композиций решающим образом сказываются не только на свойствах конечного продукта, но иногда даже и на самой возможности осуществления технологического процесса.

Все это в совокупности позволяет построить математическую модель отверждения РСО и композиций на их основе, что дает возможность достичь важнейшей (при переходе к крупнотоннажной технологии) цели: управления процессом с целью обеспечения требуемого уровня качества материала при оптимизации техно-экономических показателей процесса. Переход от общих, во многом уже выясненных закономерностей к конкретным количественным результатам, которые могут использоваться на практике, требует тем не менее очень тщательных лабораторных исследований с целью адекватного количественного описания реологии РСО и макрокинетики отверждения применительно к тем или иным частным материалам. Промышленная реализация результатов таких исследований обеспечивает разработку стабильного и эффективного технологического процесса реакционного формования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
2. Silberberg A., Tzur G. In: Proc. VII Int. Congr. on Rheology. Gothenburg (Sweden). 1976, p. 129.
3. Черкинский Ю. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19 А, с. 459.
4. Малкин А. Я. В сб.: Реологические свойства полимерных систем. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1979, с. 3.
5. Малкин А. Я. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 137.
6. Sebenda J. J. Macromol. Sci. 1972, A, v. 6, p. 1145.
7. Фрунзе Т. М., Иванова С. Л., Котельников В. А., Носова Л. А., Жарков В. Г. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1975, вып. 12 (24).
8. Малкин А. Я., Иванова А. Н., Иванова С. Л., Андрианова З. С. Инж.-физ. журнал, 1978, т. 34, с. 636.
9. Malkin A. Ya., Ivanova S. L., Frolov V. G., Ivanova A. N., Andrianova Z. S. Polymer, 1982, v. 23, p. 1791.
10. Столин А. М., Малкин А. Я., Мержанов А. Г. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1492.
11. Stolin A. M., Merzhanov A. G., Malkin A. Ya. Polymer Eng. Sci., 1979, v. 19, p. 1065.
12. Давтян С. П., Журков П. В., Вольфсон С. А. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 251.
13. Babayevsky P. G., Gillham J. K. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 2067.
14. Gillham J. K., Benci J. A., Noshay A. Ibid., 1974, v. 18, p. 951.
15. Gillham J. K. Polym. Eng. Sci., 1979, v. 19, p. 319.
16. Gillham J. K. Ibid., 1979, v. 19, p. 676.
17. Gillham J. K. Abstracts XXVI Int. Congr. on Macromolecular Science, v. 2. Strasbourg, 1981, p. 1292.
18. Enns J. B., Gillham J. K. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 2567.
19. Lewis A. F., Doyle M. J., Gillham J. K. Polym. Eng. Sci., 1979, v. 19, p. 683.
20. Doyle M. J., Lewis A. F., Li H.-M. Ibid., 1979, v. 19, p. 687.
21. Кнунянц М. И., Саламатина О. Б., Аюбян Е. Л., Жорин Л. А., Зеленецкий А. И., Прут Э. В., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1983, т. 25 А, с. 1993.
22. Ольхов Ю. А., Батурин С. М., Энтелис С. Г. Там же, 1973, т. 15А, с. 2058 и 2758.
23. Прут Э. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
24. Андрианов К. А., Емельянов В. Н. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1817.
25. Kästner S. Polymer, 1979, v. 20, p. 1327.
26. Ziabicki A. Ibid., 1979, v. 20, p. 1373.
27. Han C. D., Lem K.-W. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 3155.
28. Han C. D., Lem K.-W. Ibid., 1984, v. 29, p. 1879.
29. Roller M. B. Polym. Eng. Sci., 1975, v. 15, p. 406.
30. Farris R. J., Lee Ch. Ibid., 1983, v. 23, p. 586.
31. Tung C.-Y., Dynes P. J. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 3155.
32. Kamal M. R., Sourour S. Polym. Eng. Sci., 1973, v. 13, p. 59.
33. Kamal M. R. Ibid., 1974, v. 14, p. 231.
34. Progelhof R. C., Throne J. L. Ibid., 1975, v. 15, p. 690.
35. Willard P. E. Ibid., 1974, v. 14, p. 273.
36. Lipshitz S. D., Mussatti F. G., Macosko C. W. Soc. Plastic Eng. Techn. Papers, 1975, v. 21, p. 239.
37. Domine J. D., Gogos C. G. Ibid., 1976, v. 22, p. 274.
38. Broyer E., Macosko C. W. Ibid., 1976, v. 22, p. 563.

39. Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С. Высокомолек. соед., 1979, т. 21 А, с. 632.
40. Бегишев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я., Субботин Н. И., Фролов В. Г. Там же, 1980, т. 22, Б, с. 124.
41. Малкин А. Д., Иванова С. Л., Фролов В. Г., Куличихин С. Г., Бегишев В. П. Пластич. массы, 1980, № 4, с. 28.
42. Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С., Алексейченко Л. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22 А, с. 995.
43. Ryan M. E., Kamal M. R. Proc. VII Int. Congr. on Rheology. Gothenburg (Sweden), 1976, p. 290.
44. Kamal M. R., Ryan M. E. Polym. Eng. Sci., 1980, v. 20, p. 859.
45. Mussatti F. G., Macosco C. W. Ibid., 1973, v. 13, p. 236.
46. Senich S. A., MacKnight W. J., Schneider N. S. Ibid., 1979, v. 19, p. 313.
47. Sacher E. Polymer, 1973, v. 14, p. 91.
48. Розенберг Б. А. В сб.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.
49. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалева Т. А. Высокомолек. соед., 1984, т. 26 А, с. 2149.
50. Шербаченко А. А., Коновалов В. В., Панин А. Л., Гроздов А. Г., Акутин М. С. Там же, 1983, т. 25 Б, с. 44.
51. Eyeger P. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, p. 3067.
52. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И., Кожина В. А., Чибисова Е. И., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. Высокомолек. соед., 1984, т. 26 Б, с. 864.
53. Lee W. I., Loos A. C., Springer G. S. J. Composite Mater., 1982, v. 16, p. 510.
54. Sourour S., Kamal M. R. Thermochem. Acta, 1976, v. 14, p. 41.
55. Prime R. B. Polym. Eng. Sci., 1973, v. 13, p. 365.
56. Rappalardo L. T. J. Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 809.
57. Schneider N. S., Sprouse J. F., Hagnauer G. L., Gillham J. K. Polym. Eng. Sci., 1979, 19, p. 304.
58. White R. P. (Jr). Ibid., 1974, v. 14, p. 50.
59. Liška V. Progr. Organic Coating, 1983, v. 11, p. 109.
60. Лунатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
61. Richter E. B., Macosco C. W. Polym. Eng. Sci., 1978, v. 18, p. 1012.
62. Castro J. M., Lipshitz S. D., Macosco C. W. A. I. Ch. E. Journal, 1982, v. 28, p. 973.
63. Manzione L. T. Polym. Eng. Sci., 1981, v. 21, p. 1234.
64. Rojas A. J., Adabbo H. E., Williams R. J. J. Ibid., 1981, v. 21, p. 634.
65. Hager S. L., MacRury T. B., Gerkin R. M., Critchfield F. E. Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, 1980, v. 21, p. 298.
66. Domine J. D., Gogos C. G. Polym. Eng. Sci., 1980, v. 20, p. 847.
67. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Куличихин С. Г., Кожина В. А. Высокомолек. соед., 1983, т. 25 А, с. 1948.
68. Бегишев В. П., Болгов С. А., Лавочник Ю. Б., Малкин А. Я. Там же, в печати.
69. Kamal M. A., Sourour S., Ryan M. E. Soc. Plastic Eng. Techn. Papers, 1973, v. 19, p. 187.
70. Pasatcioglu S. Y., Fricke A. L., Hassler J. C. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24, p. 937.
71. Horie K., Mita I., Kambe H. J. Polym. Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 2839.
72. Han C. D., Lem K.-W. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 743.
73. Han C. D., Lem K.-W. Ibid., 1983, v. 28, p. 763.
74. Lem K.-W., Han C. D. Ibid., 1983, v. 28, p. 779.
75. Lem K.-W., Han C. D. Ibid., 1983, v. 28, p. 3185.
76. Lem K.-W., Han C. D. Ibid., 1983, v. 28, p. 3207.
77. Yap C. Y., Williams H. L. Polym. Eng. Sci., 1982, v. 22, p. 254.
78. Nagy J., Fazekas E., Pall J. Plaste und Kautschuk, 1983, v. 30, p. 203.
79. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Шувалова Г. И. Высокомолек. соед. в печати.
80. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Народицкая Е. Я., Поздняков В. Я., Юницкий И. Н., Киреев В. В. Там же, в печати.
81. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Нурмухаметов Ф. Н., Выгодский Я. С., Геращенко З. В., Виноградов С. В., Коршак В. В. Там же, 1976, т. 18 Б, с. 824.
82. Андрианов К. А., Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Сергеевков С. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 810.
83. Кочергин Ю. С., Травникова А. П., Аскадский А. А., Кронгауз Е. С., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1978, т. 20 А, с. 839.
84. Lee C. Y.-C. J. Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, p. 407.
85. Shukla A., Rao R. M. V. G. K. Ibid., 1984, v. 29, p. 1553.
86. Tajima Y. A., Crozier D. Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 186.
87. Малкин А. Я., Столин А. М., Куличихин С. Г., Майзелия В. В., Авдеева Г. М., Пугачевская Н. Ф., Чопорняк С. Г. Механика композит. материалов, 1980, с. 362.
88. Pino O. del, Romagnoli J. A., Castro J. M. Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 895.
89. Давтян С. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979.
90. Ениколопан Н. С., Вольфсон С. А. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 160.
91. Жижин Г. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, с. 1399.
92. Гусика П. А. Хим. физика, 1982, с. 988.
93. Вольперт В. А., Давтян С. П. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, с. 62.

94. Вольперт В. А., Давтян С. П. Там же, 1983, т. 273, с. 1155.
95. Chella R., Ottino J. M. A. I. Ch. E. Journal, 1983, v. 29, p. 373.
96. Ferry J. D. Polymer, 1979, v. 20, p. 1343.
97. Бадалов Д. С., Белостоцкий В. В., Болотина К. С., Мурашов Б. А., Сажнев В. А., Чудов В. Л. Механика композиц. материалов, 1983, с. 550.
98. Siemon J. T., Sanjana Z. N., Meier J. F. Elastomerics, 1982, v. 114, p. 25.
99. Абэ И., Аояги С., Танака Ф., Такмацу Ю., Ота Х. Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Eng., 1981, v. 26, № 8, p. 647; РЖХим., 8С540.
100. Прокопьев В. П., Чистяков В. А., Шкуц С. Б., Миннабутдинов А. С., Ермошин А. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19 Б, с. 666.
101. Болотина К. С., Бадалов Д. С., Чудов В. Л. Механика композиц. материалов, 1983, с. 937.
102. de Gennes P. G. J. Phys., 1976, t. 37, p. 1.
103. Bernasconi J. J. Phys. Rev., 1978, v. 818, p. 2185.
104. Stauffer D. Pure Appl. Phys., 1981, v. 53, p. 1479.
105. Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J. P. Ibid., 1981, v. 53, p. 1489.
106. Lipshitz S. D., Macosko C. W. Polym. Eng. Sci., 1976, v. 16, p. 803.
107. Lipshitz S. D., Macosko C. W. J. Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 2029.
108. Castro J. M., Macosko C. W., Perry S. J. Polym. Commun., 1984, v. 25, p. 82.
109. Castro J. M., Macosko C. W. Soc. Plastics Eng. Techn. Papers, 1980, v. 26, p. 434.
110. Castro J. M., Lopez-Serrano F., Camargo R. E., Macosko C. W., Tirrel M. V. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 2067.
111. Malkin A. Ya. Polym. Eng. Sci., 1980, v. 20, p. 1035.
112. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Фролов В. Г., Демина М. И. Высокомолек. соед., 1981, т. 23 А, с. 1328.
113. Рахматуллина Г. М., Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, с. 735.
114. de Gennes P. G. Radiat. Phys. and Chem., 1983, v. 22, p. 193.
115. Малкин А. Я., Мержанов А. Г., Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Куличихин С. Г., Столин А. М., Майзелия В. В., Волкова Т. В., Шлейфман Р. Б., Котельников В. А., Курашев В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, 402.
116. Kumar A., Kumar A., Gupta S. K. Polym. Eng. Sci., 1982, v. 22, p. 1184.
117. Kumar A., Gupta S. K., Kumar A. Polymer, 1983, v. 24, p. 443.
118. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
119. Файтельсон Л. А., Киселева В. Д., Алксне В. И. Механика полимеров, 1971, с. 301.
120. Киселева В. Д., Файтельсон Л. Ф. Пластич. массы, 1972, № 12, с. 33.
121. Хозин В. Г., Каримов А. А., Дементьева И. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1983, т. 25 Б, с. 819.
122. Файтельсон Л. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Рига: Ин-т механики полимеров АН ЛатвССР, 1983.
123. Osawa S. Japan Plast. Age, 1975, v. 3, p. 13.
124. Соколов А. Д. Пластич. массы, 1979, № 7, с. 43.
125. Малкин А. Я. Там же, 1982, № 4, с. 47.
126. Malkin A. Ya., Beghishev V. P. Rheol. Acta, 1982, B. 21, S. 629.
127. Malkin A. Ya., Beghishev V. P. Polym. Process Eng., v. 1, p. 83.
128. Малкин А. Я. Механика композиц. материалов, 1984, с. 362.
129. Castro J. M., Macosko C. W. A. I. Ch. E. Journal, 1982, v. 28, p. 250.
130. Берлин А. А., Кондратьева А. Г., Творогов Н. Н., Панкова Э. С., Малкин А. Я. Высокомолек. соед., 1973, т. 15 Б, с. 740.
131. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977; Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. Rheology of Polymers. Moscow: Mir Publ., Berlin — Heidelberg — New York: Springer-Verlag, 1980.
132. Malkin A. Ya., Sherysheva L. I., Kulichikhin S. G., Zhikov P. V. Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 804.
133. Тадмор З., Гогос К. Принципы переработки полимеров. М.: Химия, 1984.
134. Silva-Nieto R. J., Fisher B. C., Birley A. W. Polym. Eng. Sci., 1981, v. 21, p. 499.
135. Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед., 1970, т. 12 А, с. 129.
136. Бостанджян С. А., Боярченко В. И., Жирков П. В., Зиненко Ж. А., Прикл. мех. техн. физ., 1979, с. 130.
137. Lindt J. T. Polym. Eng. Sci., 1981, v. 21, p. 424.
138. Lindt J. T. VIII Int. Congr. on Rheology (Naples), v. 1. New York — London: Plenum Press, 1980, p. 315.
139. Lindt J. T. Polym. Process Eng., 1983, v. 1, p. 37.
140. Elbirtli B., Lindt J. T. Ibid., 1983—84, v. 1, p. 109.
141. Tadmor Z. J. Appl. Polym. Eng., 1974, v. 18, p. 1753.
142. Broyer E., Gutfinger C., Tadmor Z. Trans. Soc. Rheol., 1975, v. 19, p. 423.
143. Lord H. A., Williams G. Polym. Eng. Sci., 1975, v. 15, p. 569.

НИИ Пластмасс НПО «Пластмассы»,
Москва