

**УДК 678. 745. 32-66. 069. 85:517**

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА**

Титова Е.Ю.

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, Владимир, ул. Горького, 87), e-mail: [katy.titova2015@yandex.ru](mailto:katy.titova2015@yandex.ru)

Полидиметилсилоксановые каучуки в силу особенностей структурного строения имеют низкие прочностные характеристики. Поэтому для использования их в практике необходимо отверждение. Для отверждения данного класса каучуков в настоящее время в основном используют химический и термохимический способы. Однако они имеют ряд недостатков.

Химический способ отверждения осуществляется за счет реакций концевых гидроксигрупп каучуков с полифункциональными соединениями, такими как триацетилметилсилан, трис-(ацетилметиламино-)метилсилан, тетраэтоксисилан и др. в присутствии катализаторов - дибутилоловодилаурината, кобальта, хрома и т. п.

Недостатком этого способа является его пригодность для отверждения лишь жидких низкомолекулярных полидиметилсилоксановых каучуков, имеющих достаточную концентрацию концевых гидроксигрупп.

Термохимический (наиболее распространенный) способ отверждения по радикальному механизму происходит за счет образования связей между углеродсодержащими группами. Это достигается нагреванием полидиметилсилоксанового каучука с добавкой перекисных соединений, таких как перекись бензоила, перекись 2,4-дихлорбензоила и т.д.

К недостаткам данного способа следует отнести необходимость применения высоких температур (150-250°C) в отсутствие кислорода воздуха, больших концентраций взрывоопасных органических перекисных инициаторов (до 10%), а также довольно длительного отжига изделий при температуре 200-250°C для удаления продуктов разложения инициатора, что усложняет технологию отверждения.

**Ключевые слова:** полидиметилсилоксановый каучук, кинетика, отверждение.

## **MODELING OF THE KINETICS OF CURING THE CURING OF LOW-MOLECULAR POLIDIMETHYLSILOXANE RUBBER**

Titova E. Yu.

Vladimir State University named after the Stoletov brothers (600000, Vladimir, Gorykogo st., 87), e-mail: [katy.titova2015@yandex.ru](mailto:katy.titova2015@yandex.ru)

Polydimethylsiloxane rubbers, due to structural features, have low strength characteristics. Therefore, for their use in practice, curing is necessary. For the curing of this class of rubbers, at present, chemical and thermo-chemical methods are mainly used. However, they have a number of drawbacks.

The chemical method of curing is carried out by the reactions of the end hydroxy groups of the rubbers with polyfunctional compounds such as triacetylmethylsilane, tris-(acetylmethylamino) methylsilane, tetraethoxysilane, etc. in the presence of dibutyltin dilaurinate catalysts, cobalt, chromium, etc.

A disadvantage of this method is its suitability for curing only liquid low molecular weight polydimethylsiloxane rubbers having a sufficient concentration of terminal hydroxy groups.

The thermochemical (the most common) method of curing by the radical mechanism is due to the formation of bonds between carbon-containing groups. This is achieved by heating the polydimethylsiloxane rubber with the addition of peroxide compounds, such as benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, etc.

The disadvantages of this method include the need to use high temperatures (150-250°C) in the absence of air oxygen, large concentrations of explosive organic peroxide initiators (up to 10%), as well as a fairly long annealing of products at a temperature of 200-250°C to remove the decomposition products of the initiator, which complicates the curing technology.

**Key words:** polydimethylsiloxane rubber, kinetics, curing.

Процессы поликонденсации синтактных пенопластов на основе связующих линейных олигодиметилсилоксанов [ОДМС] с концевыми реакционноспособными ОН - группами и полых стеклянных микросфер изучены недостаточно. Исследования показали, что полые стеклянные микросферы в отличие от традиционных наполнителей силиконовых эластомеров (например, аэросила) существенным образом не влияют на кинетику реакции и поэтому в дальнейшем их присутствие в композиции не учитывалось [1].

В качестве ОДМС в работе был использован низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук СКТН-1 с концевыми гидроксильными группами, а в качестве отвердителя – катализатор К18 – тетраэтоксисилан [ТЭОС] с реакционноспособными этоксигруппами в присутствии диэтилдикаприлата олова, являющегося катализатором данной реакции.

Ввиду сложности исследуемой системы, неизвестности механизма протекания реакции, аналитически рассчитать константы скорости реакции поликонденсации и зависимость их от температуры и концентрации ТЭОС не представляется возможным. В связи с этим константы поликонденсации и возможный механизм реакции определяют на основании обработки экспериментальных данных, то есть решают так называемую обратную задачу [2], суть которой состоит в следующем. Для предполагаемой кинетической схемы поликонденсации составляется математическое описание кинетики процесса. На основании экспериментальных данных по изменению средней молекулярной массы образующихся промежуточных продуктов во времени при различных температурах среды и концентрации ТЭОС находят такие значения кинетических констант поликонденсации, при которых расчетные значения средней молекулярной массы промежуточных продуктов отличались бы от экспериментальных на заданную величину.

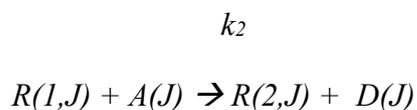
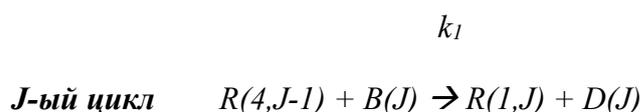
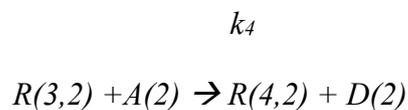
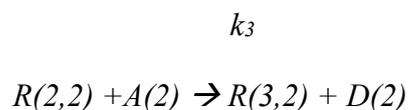
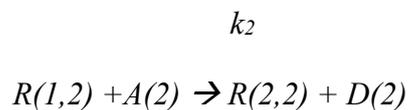
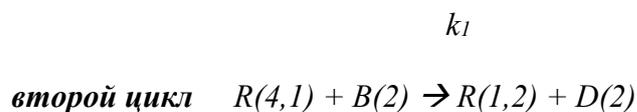
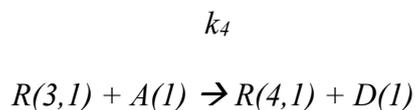
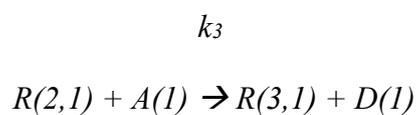
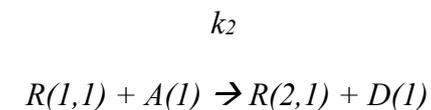
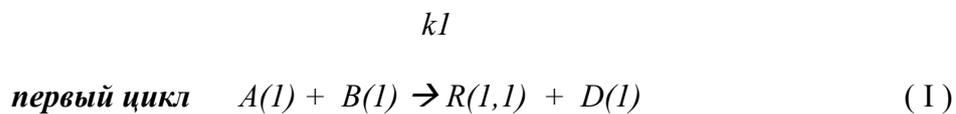
При составлении математического описания приняты следующие допущения:

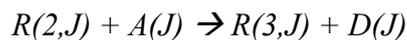
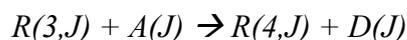
- все циклы поликонденсации полностью завершаются, причем отсутствуют процессы, связанные с деструкцией макромолекул;
- в каждом цикле происходит четырехступенчатая последовательная реакция с образованием на каждой стадии промежуточных соединений (гомологов), которые вновь реагируют с молекулами исходного олигомера с выделением на каждой стадии этанола;
- реакционноспособность функциональных групп не зависит от длины цепи (принцип Флори), то есть константа реакции поликонденсации есть величина постоянная при заданных значениях температуры и концентрации отверждающего агента [3];
- связь между всеми мономерными молекулами возникает одновременно, связь между молекулами гомологов и мономерными молекулами возникает по мере образования гомологов;

- взаимодействия между образовавшимися молекулами гомологов, ввиду их меньшей подвижности, отсутствуют;

- наполнитель является инертным и не влияет на кинетику реакции.

В соответствии с принятыми допущениями кинетическую схему поликонденсации можно представить в следующем виде:



$k_3$  $k_4$ 

и т.д. до N-го цикла.

*A* – олигодиметилсилоксан с концевыми гидроксильными группами;

*B* – тетраэтоксисилан;

*R* – промежуточный компонент;

*D* – этиловый спирт.

На основании принятой кинетической схемы (I) математическое описание процесса поликонденсации будет иметь следующий вид:

а) для первого цикла:

(II)

$$\frac{dA(1)}{dt} = - \left[ K(1) * B(1) + \sum_{I=1}^3 (K(I+1) * R(I,1)) \right] * A(1)$$

$$\frac{dB(1)}{dt} = -K(1) * A(1) * B(1)$$

$$\frac{dR(1,1)}{dt} = K(1) * A(1) * B(1) - K(2) * A(1) * R(1,1)$$

$$\frac{dR(2,1)}{dt} = K(2) * R(1,1) * A(1) - K(3) * A(1) * R(2,1)$$

$$\frac{dR(3,1)}{dt} = K(3) * R(2,1) * A(1) - K(4) * A(1) * R(3,1)$$

$$\frac{dR(4,1)}{dt} = K(4) * A(1) * R(3,1)$$

$$\frac{dD(1)}{dt} = K(1) * A(1) * B(1) + A(1) * \sum_{i=1}^3 (K(I+1) * R(I,1))$$

б) для J-го цикла:

$$\begin{aligned} \frac{dA(J)}{dt} &= -\left[ \sum_{I=1}^3 K(I+1) * R(I, J-1) \right] * A(J) \\ \frac{dB(J)}{dt} &= -K(1) * R(4, J-1) * B(J) \\ \frac{dR(1, J)}{dt} &= K(1) * R(4, J-1) * B(J) - K(2) * A(J) * R(1, J) \\ \frac{dR(1, I)}{dt} &= K(1) * R(I-1, J) * A(J) - K(I+1) * A(J) * R(1, J) \\ \frac{dR(4, J)}{dt} &= K(4) * R(3, J) * A(J) \\ \frac{dD(J)}{dt} &= K(1) * R(4, J-1) * B(J) + A(J) * \left[ \sum_{I=1}^3 (K(I+1) * R(I, 1)) \right] \end{aligned}$$

В уравнениях (II) использованы следующие обозначения A(J), B(J), D(J), R(I,J)- концентрации соответственно олигодиметилсилоксана, ТЭОС, образующихся промежуточных продуктов и этилового спирта (моль/л): индекс J- номер цикла, индекс I – номер стадии в J-ом цикле, K(I) – константа скорости реакции в I –ой стадии. В соответствии с допущением [4], константы K(I)(I=1,4) равны между собой.

Для определения эффективных констант реакции поликонденсации от условий проведения реакции температуры и концентрации ТЭОС использовались экспериментальные данные по изменению средней молекулярной массы [ММ] образующихся олигомеров[5]. Средняя молекулярная масса находилась по изменению динамической вязкости 17,5% раствора СКТН-1 в толуоле в различные моменты времени на вибрационном вискозиметре ВВН. Экспериментальные значения  $\bar{M}_{zi}$  в процессе поликонденсации в соответствие с положениями, при различных значениях температуры и концентрации отвердителя получали вплоть до точки гелеобразования[6]. Задача нахождения константы поликонденсации в данной работе формулируется следующим образом: при заданной кинетической схеме процесса (I) и известных средних молекулярных массах олигомеров в различные моменты времени требуется найти такие константы скорости ( $k_1, k_2, k_3, k_4$ ), при которых средняя относительная погрешность между экспериментальными и расчетными значениями, полученными по уравнениям (II), не превышает заданного значения. Средняя относительная погрешность рассчитывалась по уравнению[7]:

$$\delta(k_1, k_2, k_3, k_4) = \sum_{i=1}^{NB} \left[ \frac{|M_{zi} - M_{pi}|}{M_{zi}} \right] \times 100 / NB$$

Где  $M_{zi}$  и  $M_{pi}$  - средняя экспериментальная и расчетная молекулярные массы олигомеров в  $i$ -ый момент времени;

NB- число экспериментальных данных.

Для решения поставленной задачи была составлена программа в среде Matlab R12 с использованием решателя ODE 15S и функции  $f$  mins, позволяющей находить минимум функции[8]. Расчетные эффективные значения констант поликонденсации при изменении концентрации отверждающего агента в интервале от 1м.ч. до 3 м.ч. на 100м.ч. олигомера и температуры в диапазоне от 313 К до 353 К приведены в таблице.

Значения эффективных констант скорости реакции поликонденсации.

№ опыта	Содержание отвердителя, С <sub>отв.</sub> м.ч.	Температура, К	Эффективная константа скорости реакции
1	1,0	313	16.9
2	-"-	333	20.7
3	-"-	353	33.8
4	2,0	313	72.7
5	-"-	333	95.2
6	-"-	353	104.0
7	3.0	313	458.9
8	-"-	333	1263.6
9	-"-	353	1525.7

Средняя относительная погрешность в соответствии с найденными значениями констант во всех опытах не превышала 10%. Данные таблицы обрабатывались методом наименьших квадратов.

В соответствии с полученными результатами для предложенной кинетической схемы процесса составленное математическое описание, которое с погрешностью  $\pm 10\%$  адекватно реальному процессу и может быть использовано не только для расчета оптимальных режимов процесса поликонденсации исследуемой системы, но и для других композиций с аналогичной функциональностью.

## Список литературы

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. –М: Наука,1976. -280с.
2. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. 2-ое изд., перераб. и доп. –М: Химия,1981. -376с.
3. Чухланов В.Ю., Алексеенко А.Н. Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими в строительстве. Строительные материалы. 2001. №6. С. 26-27.
4. Чухланов В.Ю., Жилин Д.В. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №4 (25). – С. 41-45.
5. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне. Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 6-10.
6. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Связующие для радиопрозрачных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированной алкокисиланами. Материаловедение. 2015. № 6. С. 31-36.
7. Chukhlanov V.Y., Kriushenko S.S., Chukhlanova N.V. Elastic polyurethane foams modified by tetraethoxysilane. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. Т. 49. № 4. С. 518-522.
8. Chukhlanov V.Y., Selivanov O.G., Chukhlanova N.V. A sealing composition with high dielectric characteristics and increased optical transparency on the basis of epoxy diene resin modified with phenyl ethoxysilane. Polymer Science. Series D. 2016. Т. 9. № 3. С. 281-285.