

УДК 667.621

М.А. Хасков¹, Е.В. Сафронов²

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ МАТРИЦ НА ПРИМЕРЕ СЛОЖНОПРОФИЛЬНОГО ОБРАЗЦА

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54

Рассматривается использование методов конечных разностей и конечных элементов для математического моделирования процессов отверждения термореактивных связующих на примере эпоксидных смол и аминного отвердителя. Метод конечных разностей использовали для моделирования отверждения плоского слоя и одновременного решения задач теплопереноса и химического взаимодействия. Метод конечных элементов использовали для трехмерного численного решения одновременно тепловой, упруго-деформационной и химической задач при моделировании отверждения массивных сложнопрофильных образцов. Для решения химической задачи использовали верифицированную кинетическую модель отверждения, полученную с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Процессы теплопереноса, теплового расширения и химической усадки описывали с использованием научно-технических литературных данных.

Ключевые слова: термореактивные связующие, полимерные композиционные материалы, трехмерное моделирование, кинетика реакции, теплоперенос, упругодеформационное взаимодействие, химическая усадка, тепловое расширение.

М.А. Khaskov¹, E. V. Safronov²

THE OPTIMIZATION OF THERMOSETTING MATRIXES CURING SCHEDULE ON THE EXAMPLE OF COMPLEX SHAPE SAMPLE

The finite difference and finite elements methods are regarded for mathematic simulation of thermoset curing processes on the example of epoxy resin and amine hardener. The finite difference method was used to simulation of flat layer curing and simultaneous solution of heat transfer and chemical interaction problem. The finite element method was used for simultaneous three-dimensional numerical solution of heat transfer, chemical interaction and stress-strain problems during curing of complex-shape samples. The verified kinetics model obtained from differential scanning calorimetry was used. The literature data of the parameters of heat transfer, chemical shrinkage and thermal expansion were used for calculations.

Keywords: thermosetting binders, polymer matrix composites, three-dimensional modeling, reaction kinetics, heat transfer, stress-strain interaction, chemical shrinkage, thermal expansion.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова» [Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Lomonosov Moscow State University]; e-mail: info@rector.msu.ru

Введение

Роль полимерных композиционных материалов (ПКМ) в современном мире достаточно сложно переоценить, поскольку, обладая превосходными физико-химическими и физико-механическими свойствами совместно с низкой плотностью и

коррозионной устойчивостью ко многим агрессивным средам, ПКМ находят применение во многих отраслях как добывающей, так и обрабатывающей промышленности [1]. Несмотря на то что различают ПКМ на основе термопластичной [2] и термореактивной матриц [3], последние нашли наиболее широкое применение [4] в качестве конструкционных композиционных материалов. В основе изготовления таких ПКМ лежит реакция отверждения термореактивного связующего [5], причем структура и морфология полимерной матрицы, образуемой при этом, определяют многие свойства конечного материала [6].

В основе отверждения термореактивных связующих могут лежать различные химические реакции: полиприсоединения, радикальной и анионной полимеризации, поликонденсации [7] и т. д., при этом кинетика реакции отверждения или учет химического взаимодействия являются основными характеристиками при выборе температурно-временного режима получения материалов на основе термореактивных матриц [8]. С другой стороны, отверждение большинства термореактивных матриц сопровождается выделением достаточно большого количества тепловой энергии, тогда как большинство полимеров принято относить к теплоизоляторам, поскольку коэффициент их теплопроводности находится в интервале от 0,1 до 1 Вт/(м·К) [9]. Для получения таких параметров теплопереноса и термодинамики отверждения – с учетом низких значений теплоемкости полимерной матрицы и для предотвращения перегрева изделий на основе термореактивных матриц в процессе формования – требуется решение тепловой задачи. Более того, отверждение многих термореактивных связующих (вследствие образования трехмерной сетки) сопровождается химической усадкой, т. е. уменьшением объема, что при тепловом расширении при увеличении температуры требует для уменьшения нежелательных деформаций и структурных напряжений решения и упругодеформационных уравнений в системе.

Следует отметить, что для оптимизации режимов отверждения термореактивных связующих, отверждающихся без выделения низкомолекулярных продуктов, химическая (реокинетическая), механическая (упругодеформационная) и тепловая (теплоперенос) задачи должны решаться одновременно. Более того, при отверждении деталей сложной формы [10] с градиентом толщины рекомендуется проводить трехмерное решение данных задач.

Метод конечных элементов является универсальным методом для решения различных физических и химических процессов, позволяющий одновременно учитывать различные явления – например, тепло- и массоперенос, упругодеформационное состояние системы [11], микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией [12] и др.

В данной работе рассматривается математическое моделирование отверждения из эпоксидных связующих отливок сложной формы с учетом таких параметров, как теплоперенос, химическое и упругодеформационное взаимодействие.

Материалы и методы

В качестве исходной матрицы выбрано экспериментальное клеевое эпоксидное связующее. Измерения термохимических свойств проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch в динамической атмосфере азота (180 мл/мин) и алюминиевых тиглях со скоростями нагревания 1; 2,5; 5; 10 и 20 К/мин. Обработку экспериментальных данных и кинетические расчеты проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus и Netzsch ThermoKinetics. Совместное решение тепловой и химической задач проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Thermal Simulation методом конечных разностей. Совместное решение химической, тепловой и механической задач проводили с использованием пакета C++ методом конечных элементов. Для расчетов использовали научно-технические литературные данные о коэффициенте теплопроводности, изохорной

теплоемкости, плотности, химической усадке и об их температурных зависимостях. Следует отметить, что зависимость вышеуказанных параметров от степени превращения не учитывалась [8, 13, 14].

Результаты и обсуждение

Для решения реокинетической задачи, т. е. нахождения функции степени превращения от температуры и времени использовали термокинетические подходы, основанные на пропорциональности скорости изменения степени превращения и теплового потока [8]. Для этого проводили отверждение образца термореактивной матрицы при различных постоянных скоростях нагревания. Полученные зависимости тепловыделения от температуры использовали для получения кинетической модели двух параллельных реакций [15]. На основании полученных данных, а также зависимости температуры стеклования [16] от степени превращения получена функция отверждения связующего как в кинетически, так и в диффузионно-контролируемом режимах [8]. Для описания протекания реакции в диффузионно-контролируемом режиме, т. е. после витрификации связующего, когда скорость реакции существенно падает и начинает определяться временем релаксации полимерной матрицы, в кинетическое уравнение добавляли множитель, учитывающий температурную зависимость времени релаксации полимера по закону Вильямса–Ландела–Ферри [17].

Полученную модель уточняли путем построения и частичной экспериментальной верификации диаграммы «температура–время–превращение» (диаграммы изотермических превращений [8]) [15].

Для моделирования процессов отверждения простых толстостенных изделий, например пластин, может быть использовано одновременное решение реокинетической и тепловой задач, при этом для решения тепловой задачи внутри пластины, цилиндра или шара может быть использована одномерная модель Томаса, учитывающая теплопроводность матрицы и коэффициент теплоотдачи, описываемый законом Ньютона–Рихмана [18].

Так, на основании решения одномерной задачи теплопроводности, совместно с задачей химического взаимодействия, ранее подобран температурно-временной режим отверждения пластины толщиной 20 мм исследуемой модельной системы, где в качестве критерия оптимизации использовали возможность возникновения температурного градиента внутри образца в процессе отверждения, не превышающего 11°C, и предотвращения витрификации полимерной матрицы [15].

Полученный режим представлен в табл. 1.

Таблица 1

Модельный режим отверждения

Условный номер шага	Начальная температура шага, °C	Скорость нагревания, °C/мин	Конечная температура шага, °C	Продолжительность выдержки, мин	Общее время, мин
1	25	2	130	–	53
2	130	–	130	50	103
3	130	-2	120	–	108
4	120	–	120	200	308
5	120	2	130	–	313
6	130	–	130	120	433
7	130	2	177	–	456
8	177	–	177	180	636

На рис. 1, *а* представлена модельная кривая тепловыделения при отверждении по выбранному режиму (табл. 1) тонкого слоя (менее 10 мкм), не учитывающая теплоперенос в исследуемой системе. Как видно из данных рис. 1, на тепловыделение в системе влияет только изменение температуры и, при изотермических выдержках, автокаталитическая природа отверждения эпоксидной смолы в присутствии аминного отвердителя [6]. Таким образом, в случае тонкого отверждаемого слоя на динамику отверждения несущественно влияет нагрев образца извне и диссипация тепла из системы, выделяемого при отверждении, а для выбора оптимального режима отверждения могут быть использованы только термокинетические расчеты.

Визуализация максимального температурного градиента внутри пластины толщиной 20 мм при отверждении по выбранному температурно-временному режиму (табл. 1) с использованием одновременного решения задач теплопереноса и химического взаимодействия представлена на рис. 1, *б*. Видно, что при отверждении по выбранному температурно-временному режиму температура внутри образца может повышаться, причем максимальный температурный градиент достигает 11°C . В случае другого режима отверждения температурный градиент внутри образца может достигать несколько сотен градусов, что может сопровождаться термическим разложением образца с полной потерей его физико-химических свойств. Таким образом, данный вид моделирования можно использовать для выбора температурно-временного режима отверждения для предотвращения перегрева исследуемого образца.

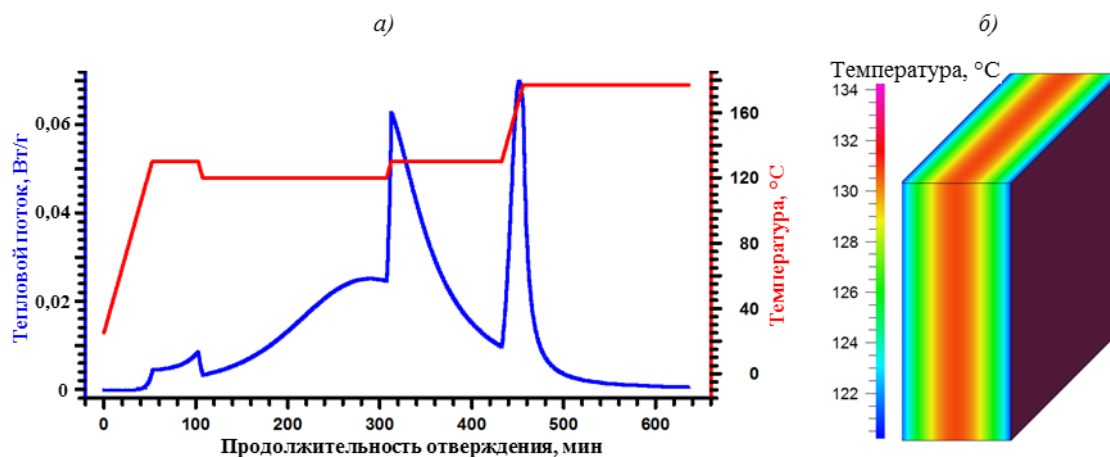


Рис. 1. Моделирование отверждения по выбранному режиму: тепловыделение тонкого слоя толщиной менее 10 мкм (*а*) и максимальный температурный градиент внутри пластины толщиной 20 мм (*б*)

Результаты решения данной модели могут быть использованы для оптимизации температурно-временного режима отверждения образцов достаточно простой формы – например толстостенных пластин, однако в случае использования массивных сложнопрофильных образцов необходимо использовать трехмерное одновременное численное решение реокинетической, тепловой и упругодеформационной задач.

В качестве образца для моделирования выбрана сложнопрофильная оснастка, используемая для изготовления образцов отвержденных связующих для измерения их физико-механических свойств [15], геометрические размеры образца представлены на рис. 2. При моделировании принимали, что границы торцевых и нижней поверхностей отливки остаются неподвижными, тогда как граница верхней поверхности может изменяться вследствие теплового расширения или химической усадки терморезактивной матрицы.

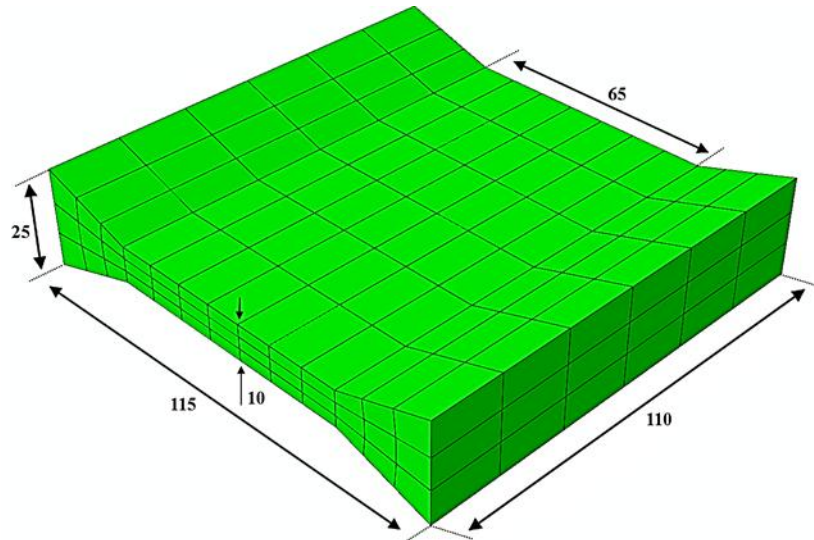


Рис. 2. Сложнопрофильный образец для математического моделирования и его геометрические размеры (мм)

Для решения тепловой задачи использовали трехмерное численное решение уравнения

$$\rho(\alpha, T) \cdot C_V(\alpha, T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) - Q \cdot f(\alpha, t, T), \quad (1)$$

где $\lambda(\alpha, T)$ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); $\rho(\alpha, T)$ – плотность, кг/м³; $C_V(\alpha, T)$ – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(кг·К); Q – теплота реакции, Дж/кг; t – время, с; T – температура, К; α – степень превращения; $f(\alpha, t, T)$ – функция, описывающая изменение степени превращения от времени и температуры.

Коэффициент теплопроводности считали независимым от направления ($\lambda_x(\alpha, T) = \lambda_y(\alpha, T) = \lambda_z(\alpha, T) = \lambda(\alpha, T)$), поскольку рассматривали отверждение анизотропной матрицы. Более того, коэффициент теплопроводности в первом приближении считали зависящим только от температуры, тогда как его зависимость от степени превращения пренебрегали ($\lambda(\alpha, T) = \lambda(T)$). Следует отметить, что для более точных расчетов необходимо также учитывать зависимость коэффициента теплопроводности от степени превращения. Так, образец, отвержденный до определенной степени превращения, имеет определенную температуру стеклования, тогда как теплопроводность полимеров обычно имеет λ -образную зависимость от температуры с точкой максимума при температуре стеклования [14].

Для трехмерного численного решения химической задачи использовали кинетическое уравнение отверждения $f(\alpha, t, T)$, выражаемое уравнением

$$f(\alpha, t, T) = e^{\frac{E_1}{RT}} \cdot g_1(\alpha) + e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot g_2(\alpha), \quad (2)$$

где E_n – энергия активации n -ого процесса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; g_n – функция, описывающая автокаталитический процесс отверждения, в зависимости от степени превращения α .

Коэффициенты уравнения (2) получены ранее при решении реокинетической задачи [15].

Для оценки деформации использовали зависимость плотности от температуры и степени превращения (химической усадки) согласно уравнению

$$\rho(T, \alpha) = \rho_0 \cdot \frac{1}{1 + CTE_V \cdot (T - T_0) - Sh_V \cdot \alpha}, \quad (3)$$

где CTE_V – коэффициент объемного термического расширения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Sh_V – коэффициент объемной химической сшивки; α – степень превращения.

Следует отметить, что для анизотропных материалов, например ПКМ, формула (3) усложняется, поскольку как термическое расширение, так и химическая усадка, в различных направлениях могут быть разными – более того, значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) также зависят от степени превращения. Однако вследствие того, что в данной работе использовали отверждение гомогенной отливки из связующего, для расчетов использовали объемное термическое расширение, полученное из значений ТКЛР полностью отвержденного образца [8], и объемную химическую усадку [13]. Данные по объемной химической усадке представлены в табл. 2.

Таблица 2

Объемная химическая усадка эпоксидного связующего [13]

Степень превращения, %	0	30	70	100
Объемная химическая усадка, %	0	2	5,9	11

Решение упруго-деформационного уравнения позволят смоделировать наблюдаемые изменения формы образца в процессе отверждения, а также рассчитать внутренние структурные напряжения. Исходная объемная геометрическая форма образца и ее изменение при максимальном расширении до начала реакции и после максимальной химической усадки представлены на рис. 3. Видно, что при повышении температуры до начала реакции, т. е. до процесса химической усадки вследствие образования новых химических связей, наблюдается увеличение объема образца, что обусловлено тепловым расширением терморезактивной матрицы. Далее при отсутствии теплового расширения (изотермические условия) наблюдается усадка образца, причем в приближении, что время релаксации полимерной матрицы меньше, чем время эксперимента, можно пренебречь образуемыми внутренними структурными напряжениями до перехода полимера из вязкотекучего в вязкоэластичное состояние, т. е. до достижения точки гелеобразования. Распределение температурного поля внутри модельного образца при максимальном расширении и максимальном температурном градиенте при выбранном режиме отверждения представлены на рис. 4.

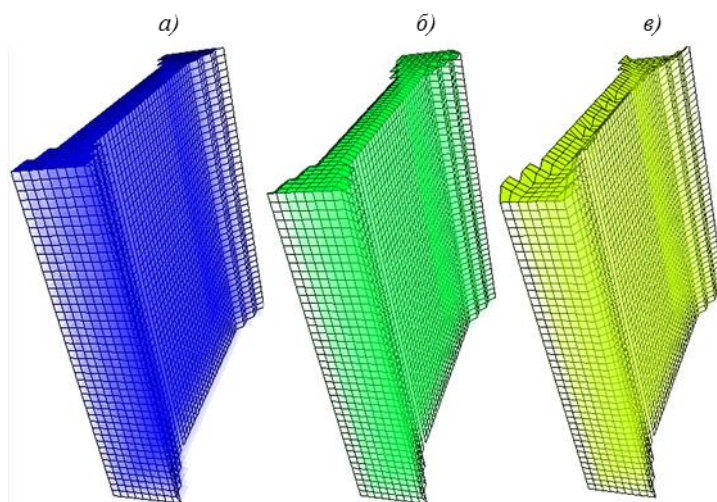


Рис. 3. Изменение геометрической формы образца на различных стадиях отверждения α (0 (а), <0 (б) и 60% (в)) и при температурах 25 (а) и 130°C (б, в)

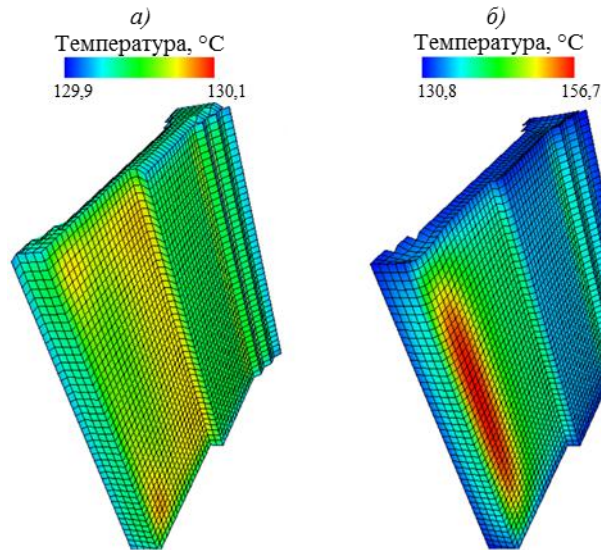


Рис. 4. Распределение температурных полей внутри образца при максимальном расширении (а) и максимальном градиенте температур (б)

Видно, что при максимальном расширении внутри образца наблюдается достаточно высокая однородность по температуре, что обусловлено его 10-минутной выдержкой в изотермических условиях. При достаточно интенсивном протекании химической реакции при отверждении по выбранному режиму в образце наблюдается температурный градиент порядка 26°C , тогда как решение данной задачи с использованием метода конечных разностей, для условно максимальной толщины сложнопрофильной отливки (20 мм), указывало на максимальный температурный градиент в данных условиях, не превышающий 11°C . Полученные данные, возможно, указывают, что использование трехмерного решения задачи теплопереноса и химического взаимодействия позволяет более точно спрогнозировать температурный градиент внутри сложнопрофильного образца.

Температурный градиент внутри образца приводит к возникновению градиента степени превращения внутри образца, который при выбранных условиях достигает 37% (рис. 5).

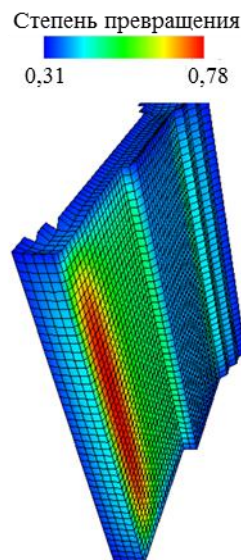


Рис. 5. Распределение степени превращения в образце при максимальном ее градиенте

После достижения гелеобразования (вследствие перехода полимера в вязкоэластичное состояние) дальнейшее отверждение и образование новых химических связей будет приводить преимущественно к возникновению внутренних структурных напряжений, а не к уменьшению объема. Для большинства эпоксидных связующих с двухфункциональной эпоксидной смолой и четырехфункциональным аминным отвердителем, степень превращения по теории трехмерных полимерных структур Флори [6], при котором происходит гелеобразование, равна ~60%.

В достаточно грубом приближении распределение напряженно-деформационного поля внутри образца, например, можно рассчитывать, используя механическую модель реологических сред Кельвина–Фойгта, в которой деформация развивается с запаздыванием по отношению к приложенному напряжению.

Упругую составляющую модели Кельвина–Фойгта можно описать в приближении пропорциональности модуля упругости и степени сшивки трехмерной структуры [19] по формуле

$$M_c \approx \frac{3\rho_T RT}{E_T}, \quad (4)$$

где M_c – средняя эффективная молекулярная масса между сшивками, которая обратно пропорциональна степени превращения после гелеобразования; T – температура; ρ_T – плотность образца при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; E_T – модуль упругости при температуре T .

Вязкостную составляющую модели Кельвина–Фойгта можно описать на основании температурных и конверсионных зависимостей вязкостных свойств – например, используя время релаксации полимерной матрицы, полученное из данных частотно-зависимых методов термического анализа [20]. Следует отметить, что в случае композиционных материалов модель упругости является анизотропной, что еще более усложняет задачу.

Таким образом, в данной работе показана возможность использования одновременного трехмерного численного решения задач теплопроводности, напряженно-деформационного и химического взаимодействия при отверждении термореактивных связующих сложной геометрической формы. Химическое взаимодействие может быть учтено с использованием реокинетических уравнений, которые, например, могут быть представлены в виде экспериментально верифицированных диаграмм «температура–время–превращения». Напряженно-деформационное взаимодействие в простейшем случае может быть охарактеризовано из данных термического расширения, химической усадки и температурной и конверсионной зависимости вязкостных свойств. Решение задачи теплопроводности может быть уточнено с использованием массива зависимости параметров теплопереноса как от температуры, так и от степени превращения.

Заключения

В данной работе рассмотрено использование метода конечных элементов для трехмерного численного решения одновременно тепловой и химической задач при моделировании отверждения массивных сложнопрофильных отливок на основе эпоксидных связующих. Для решения химической задачи использовали верифицированную реокинетическую модель отверждения, полученную с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и построения диаграммы изотермического превращения связующего. Для решения задачи теплопроводности может быть использованы массивы зависимости параметров теплопереноса как от температуры, так и от степени превращения. Учет напряженно-деформационного взаимодействия в простейшем случае может быть выполнен с использованием данных термического расширения, химической усадки, температурной и конверсионной зависимости плотности связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
3. Коваленко А.В. Исследование свойств связующего для формования изделий методом пропитки под давлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №1. Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-6-6.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
5. Chawla K.K. *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer, 2012. 565 p.
6. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J. *Thermosetting polymers*. N.Y.: Marcel Dekker AG, 2002. 477 p.
7. Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №3 (51). Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.
8. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура–время–превращение» с учетом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. №4. С. 93–101.
9. Henry A. Thermal transport in polymers // *Annual Review of Heat Transfer*. 2014. Vol. 17. P. 485–520.
10. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Усачева М.Н., Пурвин К.Э. Технологические особенности изготовления толстостенных деталей из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №3 (75). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
11. Чеверев В.Г., Сафронов Е.В. Моделирование промерзания грунтов при переменных условиях теплообмена // Тез. докл. конф. «Ломоносовские чтения-2012». [Электронный ресурс]. URL http://geo.web.ru/pubd/2012/06/01/0001186421/pdf/cheverev_safronov_2012.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
12. Chena J.-Y., Jin Z., Yang K.-D. Three-dimensional Numerical Simulation of Viscoelastic Phase Separation under Shear: the Roles of Bulk and Shear Relaxation Moduli // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2015. Vol. 33. No. 11. P. 1562–1573.
13. Khoun L., Hubert P. Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods // *Polymer composites*. 2010. Vol. 31. No. 9. P. 1603–1610.
14. Chern B.-C., Moon T.J., Howell J.R., Tan W. New Experimental Data for Enthalpy of Reaction and Temperature- and Degree-of-Cure-Dependent Specific Heat and Thermal Conductivity of the Hercules 3501-6 Epoxy System // *Journal of Composite Materials*. 2002. Vol. 36. No. 17. P. 2061–2072.
15. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. Т. 10. С. 24–32.
16. Herman M.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons Inc., 2005. Vol. 2. 743 p.
17. Flammersheim H.-J., Opfermann J.R. Investigation of epoxide curing reactions by differential scanning calorimetry – Formal kinetic evaluation // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2001. Vol. 286. No. 3. P. 143–150.
18. Verhoeff J. *Experimental study of the thermal explosion of liquids*. Rijswijk: Prins Maurits Laboratorium TNO, 1983. 202 p.
19. Ciecierska E., Boczkowska A., Jan K., Kurzydowski I., Rosca D., Hoa S.V. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. Vol. 111. No. 2. P. 1019–1024.
20. Menczel J.D., Prime R.B. *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 2009. 420 p.