

УДК 678.8

В.И. Постнов¹, С.М. Качура¹, Е.А. Вешкин¹

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ В ЕГО ОБЪЕМЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-92-99

Параметры формования оказывают наибольшее влияние на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ), поэтому задание оптимальных значений параметров особенно важно для получения качественных изделий. При формовании температура внутренних слоев изделия может возрасти неравномерно, что приводит к образованию градиента степени конверсии и неоднородности физико-механических свойств. В статье представлены разработка математической модели процесса отверждения связующего ЭДТ-69Н с учетом кинетических параметров отверждения и проведение теплофизического моделирования с помощью метода конечных элементов. Показано также соответствие семейства кривых для степени конверсии вдоль сечения образца семейству кривых микротвердости.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, связующее ЭДТ-69Н, теплофизическое моделирование, метод конечных элементов, микротвердость, степень конверсии.

V.I. Postnov¹, S.M. Kachura¹, E.A. Veshkin¹

MODELING OF THE CURING PROCESS OF A POLYMER RESIN AND CHANGES IN MICROHARDNESS IN ITS VOLUME

Curing parameters have the greatest impact on the physical and mechanical properties of FRP, therefore their optimum value is of particular importance for obtaining quality products. During curing temperature of the inner layers of the FRP can increase unevenly, which can lead to the formation of a gradient in the degree of conversion and heterogeneity of physical and mechanical properties. The article is devoted to the development of a mathematical model of the curing process of the EDT-69N resin, taking into account the kinetic parameters of curing and implementation thermophysical modeling using the finite element method. The correspondence of the family of curves for the degree of conversion along the sample cross-section and the family of microhardness curves is also shown.

Keywords: polymer composite materials, binder EDT-69N, thermophysical modeling, finite element method, microhardness, degree of conversion.

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

Введение

Уникальность свойств и технологичность современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) обуславливают все более широкое их применение не только в авиационной промышленности, но и в других областях [1, 2]. Вследствие этого доля композиционных материалов, используемых в конструкциях воздушных судов, непрерывно растет и в настоящее время достигла 50 %. Применение ПКМ в высоконагруженных элементах конструкции современных гражданских самолетов, таких как фюзеляж, крыло и оперение, приводит к существенному повышению их весовой эффективности. В таких элементах конструкции в основном используются углепластики.

Стеклопластики также находят широкое применение в авиационной промышленности – их используют для изготовления элементов внутренней отделки, радиопрозрачных обтекателей антенн и в прочих изделиях, диэлектрические характеристики которых имеют существенное значение [3].

При создании новых материалов и процессов их переработки требуется оценка их свойств и характеристик при различных режимах получения. Параметры формования ПКМ оказывают наибольшее влияние на их физико-механические свойства, поэтому задание оптимальных значений параметров и их контроль особенно важны для получения качественных изделий. Отверждение связующего при формовании может происходить неодинаково по объему в связи с особенностями формы изделия и подвода тепла, а также может быть обусловлено природой используемого связующего. Это имеет особое значение при увеличении толщины изделия. Температура внутренних слоев изделия вследствие низкой теплопроводности ПКМ может повышаться неравномерно, что приводит к образованию градиента степени конверсии полимерного связующего в них вдоль сечения изделия, что в свою очередь приводит к неоднородности физико-механических свойств полимеров и короблению конструктивных элементов из них. В работах [4, 5] показано, что значения микротвердости образцов из отвержденного эпоксидного связующего ЭДТ-69Н вдоль их сечения подчиняются параболическому закону, при этом максимальные значения микротвердости приходятся на середину сечения образца.

В этой связи актуальными и ценными являются моделирование температурных полей [6, 7] при формовании изделий и его оптимизация для достижения высокого результата, что особенно важно в изделиях авиационной промышленности, где требуется обеспечить повышенные эксплуатационные свойства, в том числе оптимальную аэродинамическую форму конструкции при эксплуатации самолета [8, 9].

В настоящее время метод конечных элементов имеет глубокое теоретическое обоснование и получил широкое распространение для решения значительного круга прикладных задач: распределение тепла и электрического поля, задачи диффузии и гидродинамики (в том числе течение жидкости в пористых средах), задачи механики и прочности деформируемого твердого тела. Метод конечных элементов позволяет одновременно учесть множество эффектов, наблюдаемых в процессе отверждения, в том числе кинетику самого процесса отверждения.

Моделирование свойств ПКМ является сложной задачей ввиду анизотропной природы данных материалов. Коэффициент теплопроводности, температурный коэффициент линейного расширения и удельная теплоемкость могут зависеть как от направления, так и от температуры, степени конверсии и других параметров полимера.

Статья посвящена разработке математической модели процесса отверждения связующего ЭДТ-69Н для кинетических параметров отверждения. Проведено конечно-элементное моделирование температурного поля, формируемого при отверждении связующего с учетом различных стадий процесса, а также показано соответствие семейства кривых для степени конверсии по сечению образца, полученных для различной продолжительности отверждения, семейству кривых микротвердости, полученных в работе [4].

Материалы и методы

В качестве объекта исследований выбрано связующее ЭДТ-69Н. Математическая модель процесса теплопереноса при отверждении полимерного связующего описывается дифференциальным уравнением теплопроводности, учитывающим выделение тепла при отверждении связующего [10, 11]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\lambda \cdot \nabla T) = -\rho_r H_r \frac{\partial C_B}{\partial t}, \quad (1)$$

где ρ – плотность материала, кг/м^3 ; c_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; T – температура, К ; ∇ – оператор Гамильтона; λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; ρ_r – плотность связующего, кг/м^3 ; H_r – теплота, выделяющаяся при отверждении связующего, $\text{Дж}/\text{кг}$; C_b – концентрация неотвержденного вещества.

Плотность материала составляет 1350 кг/м^3 , коэффициент теплопроводности $\lambda = 0,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Удельную теплоемкость материала определяли методом сравнения (отношения) с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 фирмы Netzsch (Германия).

Температурная зависимость удельной теплоемкости ЭДТ-69Н:

Температура, °С	50	60	70	80	90	100	110	120
Удельная теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,12	1,09	1,08	1,07	1,06	1,05	1,03	0,98

Зависимостью коэффициента теплопроводности от температуры пренебрегали. Для получения более точных результатов следует учитывать данную зависимость. Особенно это касается сложнопрофильных конструкций с переменной толщиной.

Скорость изменения степени конверсии зависит от типа протекающих реакций в процессе отверждения связующего и определяется уравнениями (2) и (3):

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(C_b, C_{\text{пр}}), \quad (2)$$

где $f(C_b, C_{\text{пр}})$ – функция, характеризующая тип протекающей реакции; A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; E_a – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; T – температура, К ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; C_b – концентрация исходного вещества; $C_{\text{пр}}$ – концентрация продукта.

Для одностадийной реакции функция $f(C_b, C_{\text{пр}})$ представляет собой зависимость $f(a) = 1 - a$, где a – степень конверсии. Полное разделение переменных в дифференциальном уравнении (2) возможно только для одностадийных реакций. Следовательно, и аналитическое решение дифференциального уравнения (2) возможно только для одностадийных реакций. Для более сложных многостадийных процессов, к которым относится в том числе и процесс отверждения связующего ЭДТ-69Н, дифференциальное уравнение (2) приводит к системе дифференциальных уравнений, разделить переменные в которой невозможно, т. е. невозможно получить и аналитическое решение.

Процесс отверждения связующего ЭДТ-69Н является многостадийным и наилучшим образом описывается расширенным уравнением Праута–Томпкинса:

$$f(C_b, C_{\text{пр}}) = C_b^n \cdot C_{\text{пр}}^m, \quad (3)$$

где n – порядок реакции; m – показатель степени.

Несмотря на то, что параметры кинетической модели реакции отверждения можно построить и по единичному динамическому измерению, этой информации недостаточно, чтобы определить тип реакции со статистической определенностью. В дальнейшем кинетические параметры процесса отверждения связующего ЭДТ-69Н рассчитывают при различных скоростях нагрева.

Дифференциальная сканирующая калориметрия является одним из основных методов для анализа и изучения полимерных материалов – термопластов, реактопластов, эластомеров, клеев и других химических веществ в целом. Это метод, в котором разность тепловых потоков, подведенных к тиглю с испытываемым образцом и эталонному

тиглю, измеряется как функция температуры и/или времени в процессе воздействия на испытываемый и эталонный образцы управляемой температурной программы в установленной атмосфере и при использовании симметричной измерительной системы.

Экспериментальные данные для определения кинетических параметров отверждения связующего ЭДТ-69Н получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 фирмы Netzsch. Нагрев образцов проводили с скоростями 5, 10 и 20 К/мин в специальных алюминиевых тиглях. Расчет кинетических параметров реакции выполняли с использованием программного обеспечения Kinetics v. 3.1 фирмы Netzsch. На основании полученных данных построены кинетические модели реакций для каждой стадии процесса отверждения и проведено конечно-элементное моделирование степени конверсии в образце на основе связующего ЭДТ-69Н [12–14]. В качестве образца для конечно-элементного моделирования выбран образец размером 70×70×20 мм.

Результаты и обсуждение

Для определения кинетических параметров отверждения связующего ЭДТ-69Н получены зависимости скорости теплового потока реакции от температуры при скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин. Полученные зависимости скорости теплового потока от температуры для связующего ЭДТ-69Н показаны на рис. 1.

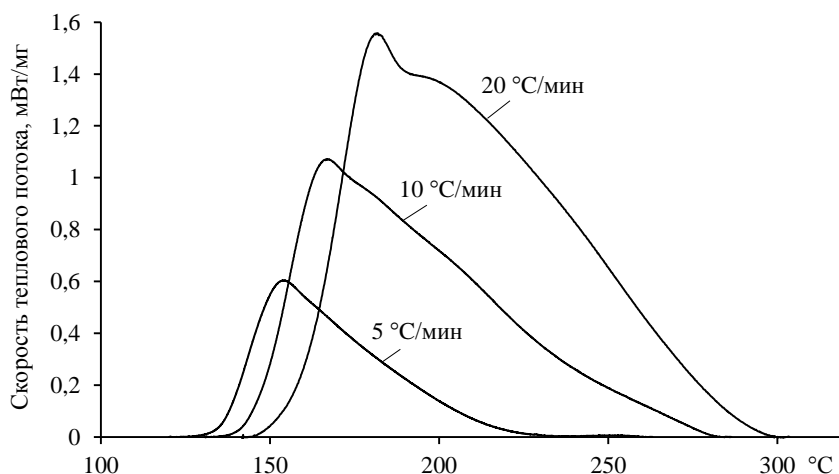


Рис. 1. Температурная зависимость скорости теплового потока для связующего ЭДТ-69Н

Предварительную оценку кинетических параметров отверждения, а именно предэкспоненциального множителя A и энергии активации E_a , проводили с помощью безмодельного метода Озавы–Флинна–Уолла и метода Фридмана с использованием программного обеспечения Kinetics v. 3.1. В результате установлено, что реакция отверждения связующего ЭДТ-69Н содержит как минимум три стадии.

Дальнейшее уточнение модели проводили с помощью многовариантной нелинейной регрессии посредством метода Рунге–Кутты пятой степени с использованием встроенной формулы Дорманда–Принса. Каждая из трех стадий в процессе отверждения связующего ЭДТ-69Н наилучшим образом описывается уравнениями (2) и (3) Праута–Томпкинса, реакцией n -го порядка с автоускорением [15, 16]. Кинетические параметры модели представлены в таблице. Зависимость скорости теплового потока от температуры для экспериментальных данных и кривых, построенных на основе рассчитанных кинетических параметров отверждения, показана на рис. 2.

Кинетические параметры модели

Параметры	Значения параметров на стадии отверждения		
	1	2	3
Энергия активации E_a , кДж/моль	28,2957	89,3447	47,4954
Предэкспоненциальный множитель $\log(A)$	1,9732	9,6903	3,0432
Порядок реакции n	1,9781	3,2691	1,1343
Показатель степени m	1,0929	0,5077	$1,9526 \cdot 10^{-6}$
Тепловой эффект, Дж/г	352,1969	399,9072	320,1199

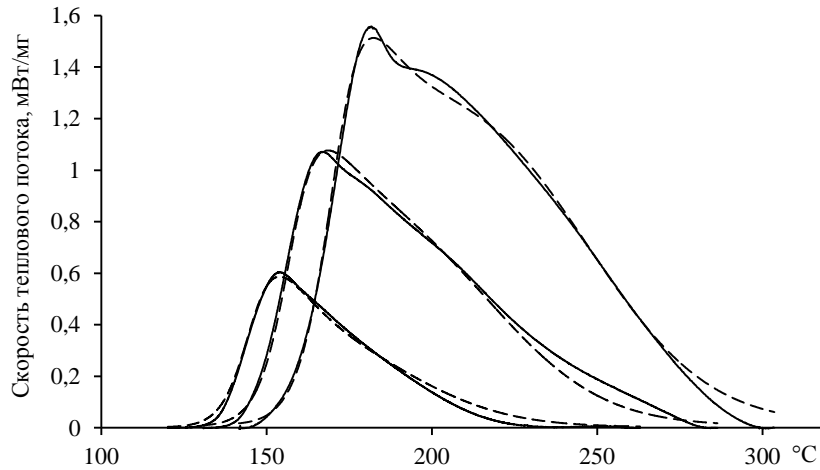


Рис. 2. Температурная зависимость скорости теплового потока для экспериментальных данных (—) и кривых, построенных на основании рассчитанных кинетических параметров отверждения (- - -)

Коэффициент корреляции экспериментальных данных и кривых, построенных на основе рассчитанных кинетических параметров отверждения, составляет 0,997. Это свидетельствует о правильности выбора модели реакции.

В результате получена система дифференциальных уравнений, которая описывает процесс отверждения связующего ЭДТ-69Н и делает возможным расчет выделения теплоты при определенном температурном режиме. При решении данной системы совместно с уравнением (1) с помощью метода конечных элементов [17–20] в программе Comsol Multiphysics определяют температурное поле внутри отверждаемого образца. Результат показан на рис. 3.

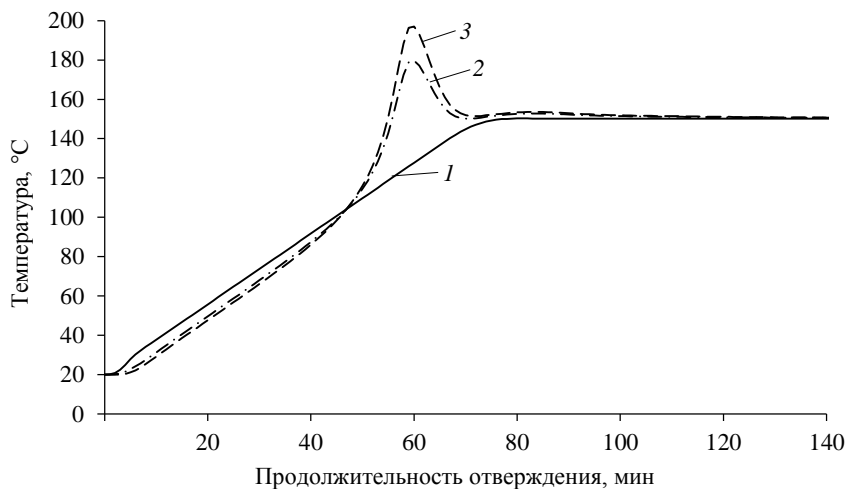


Рис. 3. Зависимость изменения температуры образца от продолжительности отверждения на поверхности образца (1), в 5 мм от поверхности (2) и в середине образца (3)

Видно, что в процессе отверждения по заданному режиму на определенном этапе отверждения происходит интенсивное выделение тепла, которое из-за сравнительно малой теплопроводности связующего приводит к значительному перегреву внутренних областей образца. Следует также отметить, что вследствие выделения тепла в образце появляется значительный градиент температуры. Так, если на его поверхности температура равна температуре нагревателя, то в середине она составляет уже 197 °С, что превышает заданное значение на 67 °С. Существенное превышение температуры, т. е. отклонение от заданного режима отверждения формируемого изделия, может привести к деградации его физико-механических свойств. Для обеспечения качества получаемой конструкции из ПКМ необходимо осуществить оптимизацию температурно-временного режима отверждения. Это возможно сделать с помощью полученной кинетической модели отверждения связующего ЭДТ-69Н.

Методом конечных элементов также получены значения степени конверсии в сечении по толщине образца при заданных условиях (рис. 4). Кривые, полученные с помощью моделирования, свидетельствуют о том, что наибольшую степень конверсии наблюдают в середине образца, а минимальную – у поверхности образца. Полученные зависимости степени конверсии в сечении по толщине образца имеют параболический вид. При увеличении продолжительности полимеризации кривые приобретают более пологий вид и в конечном итоге становятся неотличимыми от прямой линии, что свидетельствует об отсутствии градиента степени конверсии, т. е. об отсутствии анизотропии свойств.

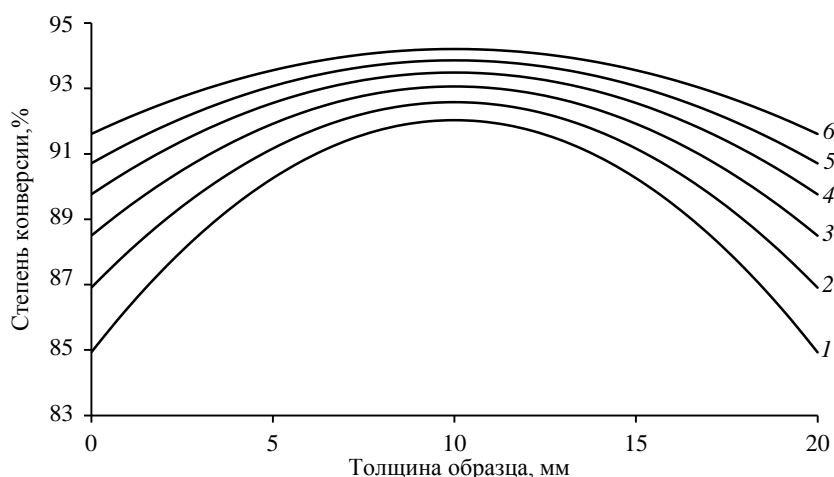


Рис. 4. Зависимость степени конверсии от расстояния от поверхности образца при продолжительности отверждения 95 (1), 100 (2), 105 (3), 110 (4), 115 (5) и 120 мин (6)

Таким образом, объяснение параболического характера кривых степени конверсии заключается в том, что процесс полимеризации эпоксидного связующего ЭДТ-69Н, как было показано ранее, протекает с выделением тепла, т. е. является экзотермическим процессом, что создает значительный градиент температуры по толщине образца. Следовательно, внутренние слои образца будут находиться под воздействием повышенной температуры в течение более длительного времени, что в свою очередь и приводит к получению более высоких степени конверсии и микротвердости именно во внутренних слоях образца.

Схожий характер имеют кривые микротвердости, полученные в работе [4]. Данные кривые изменения микротвердости по толщине образцов из связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при разных температурах, представлены на рис. 5.

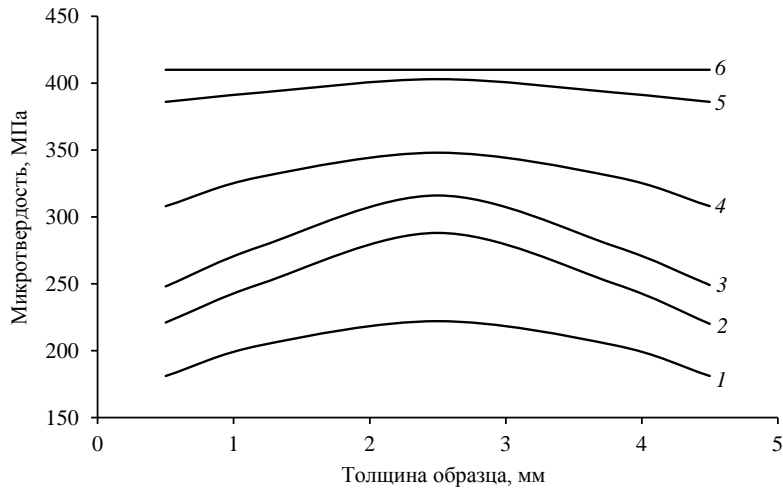


Рис. 5. Изменение микротвердости по толщине образцов из связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при температурах 130 (1; без вакуумирования), 130 (2), 140 (3), 150 (4), 160 (5) и 170 °C (6)

По результатам, представленным на рис. 4 и 5, можно сделать вывод о достаточно высокой корреляции между разными значениями степени конверсии в образце из отвержденного связующего ЭДТ-69Н и его микротвердости. Данная модель расчета степени конверсии в зависимости от температурно-временного режима может успешно использоваться при разработке новых ПКМ на основе современных полимерных связующих.

Заключения

Для обеспечения высокого качества получаемой конструкции из ПКМ необходима оптимизация температурно-временного режима ее отверждения. Неверный подбор режима отверждения, особенно для конструкций с большой толщиной, может вызвать локальный перегрев конструкции и привести к деструкции связующего. В результате полученная конструкция будет иметь значительный градиент степени конверсии и микротвердости по толщине, что в конечном итоге может привести к короблению, т. е. к отклонению от ожидаемой формы.

В данной работе получены кинетические параметры отверждения связующего ЭДТ-69Н с помощью дифференциального сканирующего калориметра, а также система дифференциальных уравнений, которая описывает процесс отверждения указанного связующего и позволяет рассчитать выделение теплоты при определенном температурном режиме. Проведено численное моделирование теплофизического процесса отверждения связующего с учетом различных стадий процесса. Показаны зависимость изменения температуры образца от продолжительности отверждения в сечении по толщине образца и значительное повышение температуры в середине образца. Продемонстрированы также неравномерность степени конверсии внутри образца и ее взаимосвязь с микротвердостью по его толщине.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7–17.
2. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
3. Мараховский П.С. Моделирование теплопереноса в многослойных эпоксидных стеклопластиках и определение температурно-временного режима их формования прямым прессованием: дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. 124 с.

4. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Методология оценки изменения свойств матрицы в объеме полимерных композитов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 7. С. 25–32.
5. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Исследование микротвердости и склерометрических характеристик связующего УП-2227Н, отвержденного при различных режимах // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 39–45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
7. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7.
8. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
9. Баринов Д.Я., Мараховский П.С., Куцевич К.Е., Чуцкова Е.Ю. Математическое моделирование температурных полей с учетом кинетики отверждения толстостенной плиты стеклопластика // Перспективные материалы. 2017. № 5. С. 19–28.
10. Булгаков Б.А., Калугин Д.И., Бабкин А.В. Математическое моделирование процесса отверждения композиционных материалов на базе пропаргил-модифицированных фенолформальдегидных смол // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 73–76.
11. Димитриенко Ю.И., Захарова Ю.В., Сборщиков С.В. Моделирование процесса отверждения толстостенных конструкций из полимерных композиционных материалов // Инновационная наука. 2016. № 12-4. С. 31–36.
12. Чуцкова Е.Ю., Алексахин В.М., Баринов Д.Я., Дементьева Л.А. Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидного клея ВК-36Р // Труды ВИАМ. 2015. № 1. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12.
13. Постнова М.В., Постнов В.И. Современные термоаналитические методы исследования свойств препрегов и материалов на их основе // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 1–5. С. 1577–1582.
14. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Микротвердость и склерометрия как критерии степени отверждения связующего ЭДТ-69Н // Материаловедение. 2018. № 10. С. 3–7.
15. Янян Ч., Мараховский П.С., Малышева Г.В. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения // Труды ВИАМ. 2018. № 9 (69). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123.
16. Баринов Д.Я., Мараховский П.С., Мальцева Е.Ю., Беспрозванный Е.Д., Алясова Е.Е. Исследование теплопроводности печатных плат на основе алюминиевой подложки и алюмооксидного диэлектрика // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 43–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-43-48.
17. Хасков М.А., Сафронов Е.В. Моделирование процессов отверждения термореактивных матриц на примере сложнопрофильного образца // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54.
18. Heinze S., Echtermeyer A. A Practical Approach for Data Gathering for Polymer Cure Simulations // Applied Sciences. 2018. Vol. 8. No. 11. P. 2227.
19. Behzad T., Sain M. Cure Simulation of Hemp Fiber Acrylic Based Composites during Sheet Molding Process // Polymers and Polymer Composites. 2005. Vol. 13. No. 3. P. 235–244.
20. Behzad T., Sain M. Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. No. 7–8. P. 1666–1673.