

УДК 678.5

В. А. Т а р а с о в, Е. В. Б е л я к о в

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ РКТ

Представлена математическая модель отверждения препрега на основе углеродной ткани и связующего марки ЭНФБ, позволяющая по данным динамических экспериментов прогнозировать такие параметры препрега, как степень отверждения, комплексную вязкость системы и точку гелеобразования. Расчетные параметры кинетики и реологии процесса, полученные на основе разработанной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

E-mail: tarasov_va@mail.ru; kompas3d@rambler.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, процесс отверждения, кинетические и реологические характеристики.

Уровень энергомассовых характеристик ракет-носителей (РН) определяется эффективностью применения полимерных композиционных материалов преимущественно в конструкциях третьей ступени и головного обтекателя РН [1].

Наименьшая масса головного обтекателя РН достигается при использовании обшивок из полимерных композитных материалов (ПКМ) на основе углеродных волокон вследствие их высоких жесткостных характеристик при низкой плотности.

До недавнего времени в производстве конструкционных углепластиков для изделий аэрокосмического назначения широко использовались дефицитные углеродные ленты типа ЛУ-П и ЭЛУР [2] и связующее марки ЭНФБ (ТУ 1-596-36-2005.)

В последние несколько лет в производстве головных обтекателей российских РН в рамках коммерческих запусков находят применение импортные углеродные наполнители, в частности производства фирмы Porcher Industries.

Обычно обшивки для обечаек головного обтекателя изготавливаются методом послойной выкладки слоев препрега с последующим режимом отверждения в автоклаве. Поэтому актуальным является исследование и анализ процесса отверждения композита.

Известны работы, посвященные исследованию процесса отверждения композита [3–6]. В них установлена сущность протекающих явлений, что необходимо для реализации задачи выбора технологических режимов.

Достижение поставленных перед производством целей потребовало построения ряда математических моделей [4, 7].

Разработке математических моделей различных процессов, возникающих в производстве полимерных композиционных материалов уделяется большое внимание.

Основной комплексной модели переработки ПКМ с термореактивной матрицей служит описание изменения внутреннего состояния системы. Наиболее очевидными и существенными характеристиками внутреннего состояния являются степень отверждения (конверсии) и вязкость связующего.

Процессы химической кинетики, как правило, моделируются кинетическим уравнением Аррениуса с постоянными коэффициентами:

$$f(\alpha, T) = \Psi(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где E_a — энергия активации отверждения, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; $\Psi(\alpha)$ — кинетическая функция; α — степень отверждения.

Кинетическая функция $\Psi(\alpha)$ может аппроксимироваться уравнениями вида [8–11]

$$\Psi(\alpha) = K(1 - \alpha)^n;$$

$$\Psi(\alpha) = K(1 - \alpha)^n \alpha^m;$$

$$\Psi(\alpha) = K(1 - \alpha)(1 + k_0 \alpha).$$

Из работ [8–11] следует, что эти зависимости приемлемы для описания процесса отверждения чистых связующих или наполненных инертным наполнителем [12], оказывающим незначительное влияние на кинетику и реологию процесса. Использование других армирующих наполнителей существенно влияет на кинетику и реологию процесса отверждения [13–15].

В известных работах не отражены вопросы совместного анализа кинетики и реологии процесса отверждения препрегов, используемых в современном производстве, и недостаточно проработан вопрос о моделировании координаты точки гелеобразования.

Поэтому математическое моделирование процесса отверждения препрега в рамках комплексного рассмотрения кинетики и реологии процесса является актуальной задачей для проектирования технологических режимов.

Цель настоящей работы — построение математической модели отверждения препрега на основе углеродной ткани и связующего марки ЭНФБ, позволяющей по данным динамических экспериментов прогнозировать такие параметры препрега, как степень отверждения, комплексную вязкость системы и точку гелеобразования.

Исследование кинетики отверждения препрега проводится методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием дифференциального сканирующего калориметра ДСК-Д. При исследовании образцов в условиях нагрева с постоянной скоростью регистрируется тепловыделение. По зафиксированному в экспериментах значению пика тепловыделений рассчитывается степень отверждения и скорость реакции отверждения. Исследование кинетики отверждения препрега будет описываться кинетической функцией вида $\Psi(\alpha) = K(1 - \alpha)^n$.

Исследование вязкости препрега в процессе отверждения проводится методом динамического механического анализа в условиях сдвига с использованием вискоанализатора VA 4000 фирмы Metravib (Франция).

В рамках исследования используется препрег одной партии на основе связующего ЭНФБ и углеродной ткани арт. 3692 компании Porcher Industries. Эксперименты проводятся при нескольких различающихся температурных режимах, перекрывающих область использования модели в реальном производстве. Нагрев образцов проводится в условиях очень близких скоростей нагрева на скоростях 1, 2, 3 °С/мин.

Кинетика отверждения препрега в условиях динамического эксперимента с постоянной скоростью нагрева описывается уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень отверждения; t , мин, — время отверждения; A , мин^{-1} , — предэкспоненциальный коэффициент; E_a , кДж/моль, — энергия активации; $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$, кДж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T , К — температура; n — порядок реакции.

При нахождении показателя n левая часть уравнения (1) представляется в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \beta, \quad (2)$$

где β , °С/мин — скорость нагрева; T , — температура.

Логарифмируя левую и правую части уравнения (1), с учетом соотношения (2) получаем

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right) = \ln(A) + n \ln(1 - \alpha) + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Для произвольного числа k динамических экспериментов с постоянной скоростью нагрева β_k составляется система

$$\begin{aligned} \left(\ln\left(\frac{d\alpha_1}{dT}\beta_k\right)\right)_k &= \ln(A) + n (\ln(1 - \alpha_1))_k + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1}\right)_k; \\ \left(\ln\left(\frac{d\alpha_2}{dT}\beta_k\right)\right)_k &= \ln(A) + n (\ln(1 - \alpha_2))_k + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_2}\right)_k; \\ \dots\dots\dots \\ \left(\ln\left(\frac{d\alpha_p}{dT}\beta_k\right)\right)_k &= \ln(A) + n (\ln(1 - \alpha_p))_k + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_p}\right)_k, \end{aligned} \quad (4)$$

где p — число точек разбиения температурного интервала проведения экспериментов.

Из системы (4) параметры A , n и E_a определяются с помощью линейной множественной регрессии, в которой зависимой переменной является $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right)$, а независимыми переменными — соответственно $\ln(\alpha)$, $\ln(1 - \alpha)$

и $\frac{1}{T}$.

В рамках настоящей работы для расчета параметров A , n и E_a системы (4) эксперименты по определению кинетики отверждения препрега проведены при скоростях, °С/мин: $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 2$, $\beta_3 = 3$.

Результаты экспериментов в условиях постоянного нагрева приведены в табл. 1.

Линейная модель принимает следующий вид:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right) = 22,9904 + 1,41 \ln(1 - \alpha) + (-10805) \frac{1}{T}. \quad (5)$$

Из табл. 1 следует, что зависимость между откликом и предикторами очень сильная ($R^2 > 0,75$). Построенная линейная регрессия адекватно описывает взаимосвязь между откликом и предикторами, свободный член статистически значим [16].

Результаты расчета по модели (4) на основе экспериментальных данных

Число точек разбиения температурного интервала проведения экспериментов	1000
Коэффициент детерминации RSquared	0,98
Предэкспоненциальный коэффициент A , мин ⁻¹	$9,95 \cdot 10^9$
Показатель реакции n	1,41
Энергия активации E_a , кДж/моль	89,79

Анализ кинетики 36 различных партий препрегов на основе связующего ЭНФБ и трех марок углеродного наполнителя арт.3692, арт.4510, арт.4500 на скоростях $1 \dots 10$ °С/мин позволяет утверждать, что линейная модель (5) приемлема для моделирования кинетики отверждения препрега в условиях нагрева с постоянной скоростью. Отклонение расчетных значений степени отверждения от экспериментальных в области скоростей нагрева 1 °С/мин $\leq \beta \leq 3$ °С/мин не превышает 3%, в области скоростей нагрева 3 °С/мин $< \beta \leq 10$ °С/мин не превышает 7%.

Сравнительные экспериментальные данные по исследованию кинетики отверждения препрега на трех скоростях нагрева 1, 2, 3 °С/мин и расчета по модели (5) приведены на рис. 1.

В обобщенной формулировке хемовязкостная модель для термореактивной полимерной системы представляет собой связанную пару уравнений, описывающих изменение степени отверждения α и вязкости η :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \Phi [T(t), \alpha]; \\ \eta &= \eta [T, \alpha] \end{aligned} \quad (6)$$

Кинетика процесса отверждения препрега описывается уравнением вида

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT}} (1 - \alpha)^n, \quad (7)$$

где $A(\alpha)$, мин⁻¹, – предэкспоненциальный коэффициент; $E_a(\alpha)$, кДж/моль, – энергия активации.

Реология процесса отверждения препрега описывается уравнением типа

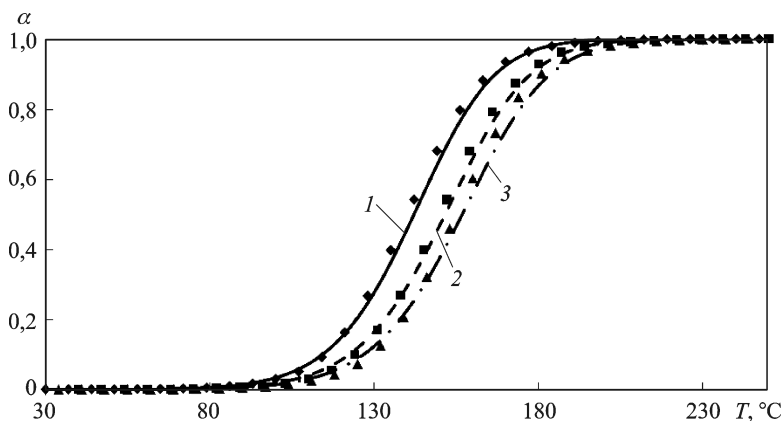


Рис. 1. Зависимость степени отверждения α от температуры T , °С, при отверждении препрега на трех скоростях нагрева 1, 2, 3 °С/мин (кривые 1, 2, 3 соответственно). Точки на графике – экспериментальные данные, линии – расчетные по предложенной модели (5)

Аррениуса–Френкеля–Эйринга [17]:

$$\ln [\eta(T, \alpha)] = \ln [\eta_{\infty}(\alpha)] + \frac{E_{\eta}(\alpha)}{RT(t)}, \quad (8)$$

где $\eta_{\infty}(\alpha)$, Па·с, — предельное значение вязкости при $T \rightarrow \infty$; $E_{\eta}(\alpha)$, кДж/моль, — энергия активации вязкого течения.

С учетом уравнений (1), (2), (7), (8) система (6) принимает следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{dT}\beta = A(\alpha)e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT}}(1-\alpha)^n; \quad (9)$$

$$\ln [\eta(T, \alpha)] = \ln [\eta_{\infty}(\alpha)] + \frac{E_{\eta}(\alpha)}{RT(t)}.$$

Большинство параметров, входящих в систему уравнений (9), не являются константами, а представляют собой функции температуры T , степени отверждения α или времени t . Решить такую систему уравнений можно только численно.

Неизвестные функции $A(\alpha)$ и $E_a(\alpha)$ системы (9) находятся с помощью метода наименьших квадратов. Дифференциальное уравнение кинетики решается методом Рунге–Кутты четвертого порядка точности. Неизвестные функции $\eta_{\infty}(\alpha)$ и $E_{\eta}(\eta)$ системы (9) находятся методом наименьших квадратов, совмещением вязкостного эксперимента, проведенного на определенной скорости нагрева, с кривой изменения степени отверждения α на той же скорости нагрева, рассчитанной по макрокинетической модели (5).

Сравнительные данные эксперимента по исследованию реологии отверждения препрега на трех скоростях нагрева и расчета значений вязкости по системе уравнений (9) приведены на рис. 2.

Точка гелеобразования T_{gel} отверждающейся вязкой системы определяется при динамических вязкостных испытаниях из условия равенства единице тангенса угла механических потерь в соответствии с работой [9]. Тангенс угла механических потерь определяется как $\text{tg } \delta = \frac{\eta'}{\eta''}$ [18]. Для построения

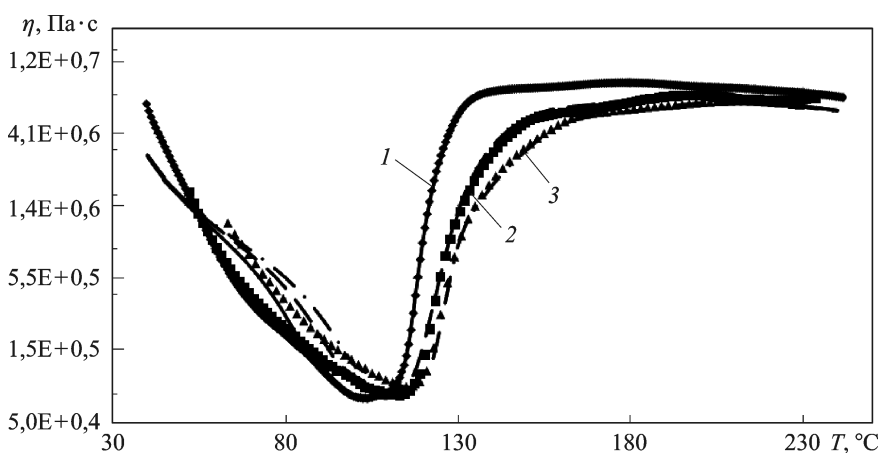


Рис. 2. Зависимость комплексной вязкости η от температуры T , °С, при отверждении препрега на трех скоростях нагрева 1, 2, 3 °С/мин (кривые 1, 2, 3 соответственно). Точки на графике — экспериментальные данные, линии — расчетные, по предложенной модели (9)

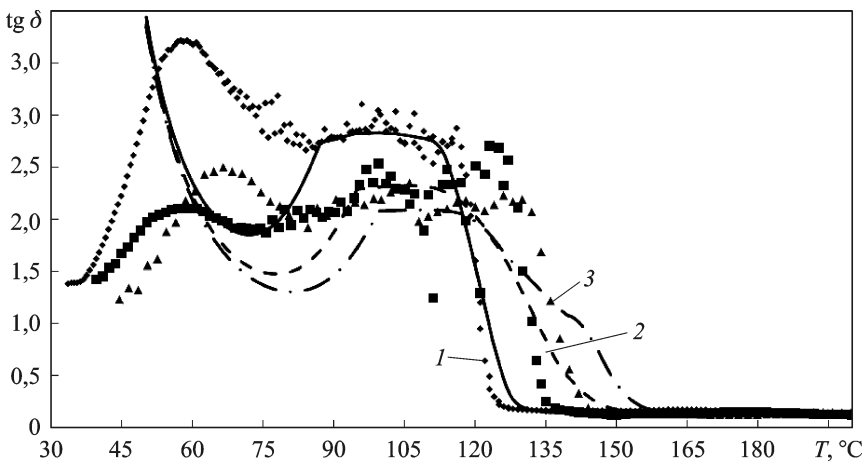


Рис. 3. Зависимость тангенса механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры T при нагревании с постоянной скоростью 1, 2, 3 °C/мин (кривые 1, 2, 3 соответственно). Точки на графике – экспериментальные данные, линии – рассчитанные по предложенной модели (10)

функциональной зависимости $\text{tg } \delta(\alpha)$ используется математическая модель

$$\text{tg}(T, \alpha) = \xi(\alpha) e^{\frac{\vartheta(\alpha)}{RT(t)}}, \quad (10)$$

где $\xi(\alpha)$ и $\vartheta(\alpha)$ определяются аналогично функциям $\eta_\infty(\alpha)$ и $E_\mu(\eta)$.

Сравнительные данные эксперимента по исследованию тангенса угла механических потерь в процессе отверждения препрега на трех скоростях нагрева и расчета значений тангенса угла механических потерь по уравнению (10) приведены на рис. 3.

Сравнительные результаты проведения экспериментов по исследованию реологии процесса отверждения препрега методом ДМА и расчета по уравнению (10) показаны в табл. 2.

Таблица 2

Анализ результатов проведения вязкостного эксперимента и расчета координаты точки гелеобразования

Параметры отверждения	Экспериментальные данные			Расчетные данные		
	1	2	3	1	2	3
Скорость нагрева, °C/мин						
Температура точки гелеобразования T_{gel} , °C	121	132	137	123	133	141
Степень отверждения α	0,163	0,182	0,179	0,183	0,177	0,190

В реальном производстве композитов используются ступенчатые температурно-временные режимы отверждения. Один из них предусматривает нагрев со скоростью 2°С/мин до температуры 60°С, выдержку при заданной температуре 1 ч, нагрев со скоростью 2°С/мин до температуры 165°С, выдержку при заданной температуре 6 ч.

Проведен эксперимент по определению кинетики и реологии отверждения препрега по рассмотренному режиму. Сравнительные результаты проведения эксперимента и расчета по системе уравнений (9) степени отверждения α и комплексной вязкости η приведены на рис. 4.

Реализация алгоритмов решения поставленных задач организована на базе математического пакета Mathematica 7.0 компании Wolfram Research.

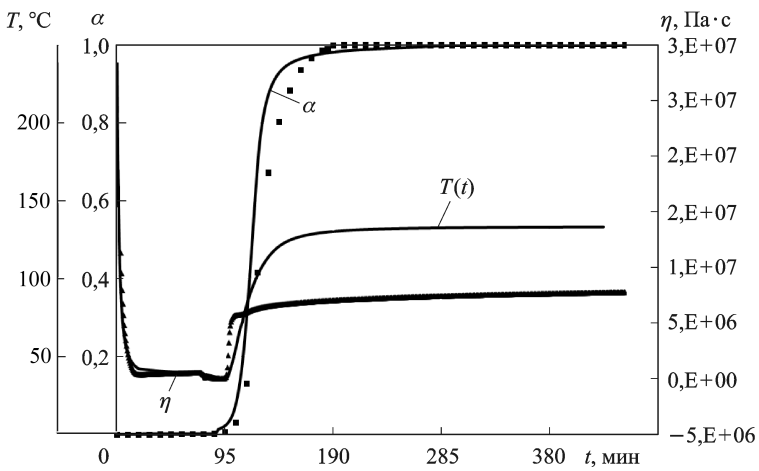


Рис. 4. Зависимость комплексной вязкости η и степени отверждения α от времени t при отверждении по стандартному температурно-временному режиму. Точки — экспериментальные данные, линии — расчетные, по предложенной модели (9)

Таким образом, сформулирована математическая модель неизотермического отверждения препрегов. Разработанное для этого программно-математическое обеспечение позволяет строить конверсионно-вязкостные профили отверждения при заданных температурно-временных режимах в целях проектирования технологических процессов. Дальнейшее совершенствование математической модели потребует реализации алгоритма поиска оптимальных температурно-временных режимов формирования композита на основе хемовязкостного анализа терморективной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструктивно-технологические решения силовых соединений трехслойных углепластиковых оболочек головного обтекателя ракеты-носителя / И.Г. Оленин и др. // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов: Тр. междунар. конф. — М.: МГУ, 2005. — С. 726.
2. Эффективность применения углеродных однонаправленных и армированных тканей при замене углеродных лент типа ЛУ- П и ЭЛУР для изделий аэрокосмического назначения / Е.В. Беляков, Н.В. Выморков, А.К. Хмельницкий и др. // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов: Тр. междунар. конф. — М.: МГУ, 2007. — С. 725.
3. Autoclave vs. non-autoclave composite processing / R. Dave, J.L. Kardos, S.J. Choi // 32nd Int. SAMPE Symp. Covina, California, 1987. — Vol. 32. — P. 325–337.
4. Loos A. C., Springer G. S. Curing of epoxy matrix composites // Journal of Composite Materials. — 1983. — Vol. 17. No. 3. — P. 135–169.
5. Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, А.В. Шаповалов и др. // Вестник ТГТУ. — 2001. — Т. 7, № 1. — С. 7–19.
6. Метод исследования параметров течения связующего при отверждении композитов / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев // Вестник ТГТУ. — 2005. — Т. 11. — С. 53–60.

7. Хемовязкозная модель неизотермического отверждения терморективных связующих / А.Г. Савин, М.А. Бокий, Н.С. Обухова // Механика композиционных материалов. – 1988. – № 5. – С. 884–887.
8. Соколов А. Д. Расчет температурно-временных режимов формования изделий из фенопластов // Методы расчета и контроля энерготехнологических параметров изготовления и переработки полимерных материалов: Материалы семинара. – М., 1982. – С. 137–142.
9. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
10. Малкин А. Я., Бегишев В. П. Химическое формирование полимеров. – М.: Химия, 1991. – С. 239.
11. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1980. – 312 с.
12. Розенберг Б. А., Ениклопьян Н. С. Проблемы технологической монолитности изделий из композиционных материалов // Журн. Всесоюз. хим. пр-ва. – 1978. – Т. 23. – № 3. – С. 298–304.
13. Зарин А. В., Андреев А. С., Вайханский Л. Э. Влияние армирующих химических волокон на кинетику отверждения эпоксидных связующих // Композиционные полимерные материалы. – 1985. – Вып. 24. – С. 7–10.
14. Артеменко С. В., Кашдаш М. М., Мальков Ю. Е. Кинетика отверждения терморективных связующих в присутствии химических волокон // Пластич. массы. – 1988. – № 6. – С. 51–53.
15. Исследованья физических и физико-химических взаимодействий в наполненных эпоксидных смолах / Яковлева Р.А. и др. // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов: Тр. межд. конф. – М.: МГУ, 2007. – С. 210–216.
16. Халафьян А. А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных: Учебник. – 3-е изд.: – М.: ООО “Бином-Пресс”, 2008 г. – 512 с.
17. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
18. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения / Пер. с англ. - СПб.: ЦОП “Профессия”, 2010. – 560 с.

Статья поступила в редакцию 12.12.2010



Владимир Алексеевич Тарасов родился в 1946 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1969 г. Д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой “Технологии ракетно-космического машиностроения” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области технологии машиностроения, контроля и диагностики.

V.A. Tarasov (b. 1946) graduated from the Bauman Moscow Higher Technical School in 1969. D. Sc. (Eng.), professor, head of “Technologies of Rocket and Space Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 200 publications in the field of technology of mechanical engineering, check and diagnostics.



Евгений Владимирович Беляков родился в 1983 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2006 г. Аспирант кафедры “Технологии ракетно-космического машиностроения” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Специализируется в области производства изделий из полимерных композиционных материалов.

Ye.V. Belyakov (b. 1983) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2006. Post-graduate of “Technologies of Rocket and Space Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Specializes in the field of fabrication of products from polymeric composite materials.