

Моделирование изменения времени гелеобразования полимерных композиционных материалов на основе кинетического анализа параметров реакции отверждения олигомерных систем

Modeling of changes in the gelation time of polymer composite materials based on kinetic analysis of the parameters of the curing reaction of oligomeric systems

П.С. МАРАХОВСКИЙ, Н.В. АНТЮФЕЕВА, В.А. БОЛЬШАКОВ

P.S. MARAKHOVSKY, N.V. ANTYUFEEVA, V.A. BOLSHAKOV

ФГУП «ВИАМ», Москва, Россия

FSUE "VIAM", Moscow, Russia

ant2361@mail.ru

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники. Современные многофункциональные термоаналитические комплексы, оснащенные вычислительной техникой, по своей сути являются мобильными лабораториями. Они способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи, как в прикладных научных исследованиях, так и при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. На примере экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов отверждения термореактивных полуфабрикатов (препрегов) изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ), показаны методические возможности современных приборов для термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и термомеханического анализа (ТМА), позволяющие исследовать и прогнозировать изменение технологических свойств препрегов в широком интервале температур.

Ключевые слова: моделирование, термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики

For a number of years, there has been a continuous increase in the use of polymer composite materials (PCM) in products of aviation and space technology. Modern multifunctional thermoanalytical complexes equipped with computer technology are essentially mobile laboratories. They are able to solve a wide variety of materials science and technological problems, both in applied scientific research and in quality control of products supplied to manufacturing enterprises. Using the example of experimental data obtained during the study of the curing processes of thermosetting semi-finished products (prepregs) of polymer composite materials (PCM), the methodological capabilities of modern devices for thermal analysis - differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and thermomechanical analysis (TMA) are shown, allowing to investigate and predict changes in the technological properties of prepregs in a wide range temperatures.

Keywords: modeling, thermal analysis, polymer composites, prepregs, methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-42-46

Введение

В настоящее время при создании сложной современной техники выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов [1–3]. В авиационной промышленности основными критериями качества готовой продукции традиционно служат показатели эксплуатационных свойств материалов [4–6]. Совершенствование и широкое распространение современного термоаналитического оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, позволяет определять время гелеобразования, реакционную способность связующего в препреге, степень отверждения, температуру (или температурный интервал) стеклования полимерной матрицы [7–8].

Современное оборудование, оснащённое мощными вычислительными средствами, обеспечивает автоматизированное управление нагревом измерительных ячеек экспериментального оборудования по заданной программе, сбор и математическую обработку полученных результатов, расширяет возможности специалистов, занимающихся прикладными исследованиями ПКМ и полуфабрикатов изделий, а также контролем качества продукции на производстве [9–12].

При формировании изделий из термореактивных полуфабрикатов прессовым или автоклавным методом серьёзное значение придаётся выбору момента приложения давления. Преждевременное создание давления на заготовку может привести к чрезмерному отжиму связующего из формуемого полуфабриката и снижению качества

склейки слоёв в готовом изделии [13]. Запаздывание с приложением давления приводит к недопрессовке и снижению плотности материала в готовом изделии. Поэтому важной технологической характеристикой связующего в термореактивных полуфабрикатах является точка гелеобразования. Этот показатель является ориентиром для технологов, обеспечивающим гарантированное качество при формировании изделия. Вместе с тем, в условиях сложного многоступенчатого технологического цикла при чередовании динамического нагрева с изотермическими выдержками этот момент трудно определить [14–15].

Наряду с контролем качества, требуется оценивать технологические параметры изготовления конструкции. К примеру, при формировании толстостенных изделий, в частности, втулки воздушного винта вертолета, необходимо учитывать изменения технологических свойств сырья, таких как время гелеобразования, при применении метода послойной выкладки с частичным отверждением [16].

Операция заключается в следующем: пакет препрега укладывают в оснастку и подпрессовывают при повышенной температуре. Затем укладывают следующий пакет и операцию повторяют. Происходит это до тех пор, пока не наберется требуемая толщина препрега, при этом стоит ожидать, что нижние слои претерпевают большее воздействие повышенных температур, чем верхние. Затем осуществляют формирование пакета препрега путем нагрева и приложения к нему давления в технологическом оборудовании.

В ряде случаев необходимо решать тепловую задачу для прогнозирования температурных полей в слоях препрега при его формовании [17–18]. В связи с этим необходимо вырабатывать подходы для прогнозирования времени гелеобразования при различных методах термообработки материала.

Целью данной работы была оценка изменения времени гелеобразования после термообработки препрега с использованием методов математического моделирования.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПКМ на основе углеродных наполнителей НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ВТКУ-3 и ВТКУ-2.200 и эпоксидного термореактивного связующего ВСЭ-1212, изготовленных по ТУ 1-595-11-1615-2016 с изменением №3 и ТУ 1-595-12-1068-2009.

Были проведены экспериментальные исследования препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева: 10; 5; 2,5 и 1,25 К/мин на приборе DSC-1. По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСЭ-1212 в образцах препрегов для углепластиков были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество элементарных стадий и типы протекающих реакций. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры процесса: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E_a (кДж/моль), значения порядка реакции n и показателей автоускорения.

Время гелеобразования определяли по скорости роста модуля упругости на приборе ТМА со скоростями нагрева: 5; 2,5 и 1,25 К/мин и в изотермическом режиме при 150 °С.

Результаты и их обсуждение

Построены обобщенные кинетические модели реакций, протекающих при отверждении связующего ВСЭ-1212. Подтверждена адекватность выбранных кинетических моделей. Для получения набора кинетических данных образцы препрегов нагревали со скоростями 10; 5; 2,5 и 1,25 К/мин, проводили первичную обработку результатов ДСК в программном обеспечении, поставляемом к прибору. Для определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) использовали специализированный программный комплекс. Корреляция расчетных и экспериментальных данных составила более 99%. Подбор расчетной модели осуществляли методом нелинейной регрессии.

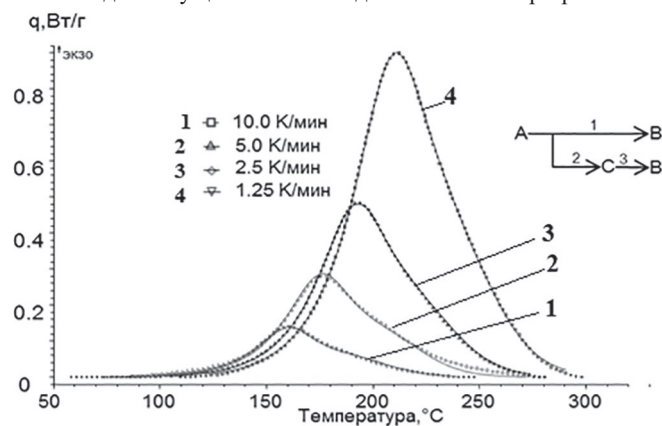


Рис. 1. Кривые ДСК реакции отверждения связующего в препреге ВКУ-29/ВТКУ-3 при нагреве со скоростями 10,0; 5,0; 2,5 и 1,25 К/мин: эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия).

Учитывая кинетические модели, которые описывают каждую стадию отверждения связующего, была получена система уравнений, воспроизводящая отверждение связующего ВСЭ-1212 в препрегах ((1), таблица 1).

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot a^{n_1} b^{a_1} - A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot a^{n_2} c^{a_2}; \\ \frac{db}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot a^{n_1} b^{a_1} + A_3 \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right) \cdot b^{a_3} c^{n_3}; \\ \frac{dc}{dt} = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot a^{n_2} c^{a_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right) \cdot b^{a_3} c^{n_3}; \\ c = 1 - a - b \end{cases} \quad (1)$$

Таблица 1. Кинетические параметры реакций отверждения связующего в образцах препрегов.

Показатели, размерность	Значения	
	Препрег ВКУ-29/ВТКУ-3	Препрег ВКУ-39/ВТКУ-2.200
Модель: трехстадийная автокаталитическая реакция n-го порядка		
Предэкспоненциальный множитель A_1 , с ⁻¹ $\ln(A_1, \text{с}^{-1})$	35141,5 4,54582	35145,8 4,55623
Энергия активации E_1 , кДж/моль	61,63265	61,74261
Порядок реакции n_1	1,08997	1,091213
Константа автокатализа a_1	0,65070	0,67021
Предэкспоненциальный множитель A_2 , с ⁻¹ $\ln(A_2, \text{с}^{-1})$	67025,5 4,82624	67825,1 4,87528
Энергия активации E_2 , кДж/моль	62,12135	62,2861
Порядок реакции n_2	0,98432	0,99242
Константа автокатализа a_2	0,22704	0,22801
Предэкспоненциальный множитель A_3 , с ⁻¹ $\ln(A_3, \text{с}^{-1})$	164835,2 5,21705	164839,4 5,22607
Энергия активации E_3 , кДж/моль	70,74305	70,85792
Порядок реакции n_3	1,05575	1,00315
Константа автокатализа a_3	3,77903·10 ⁻²	3,68756·10 ⁻²

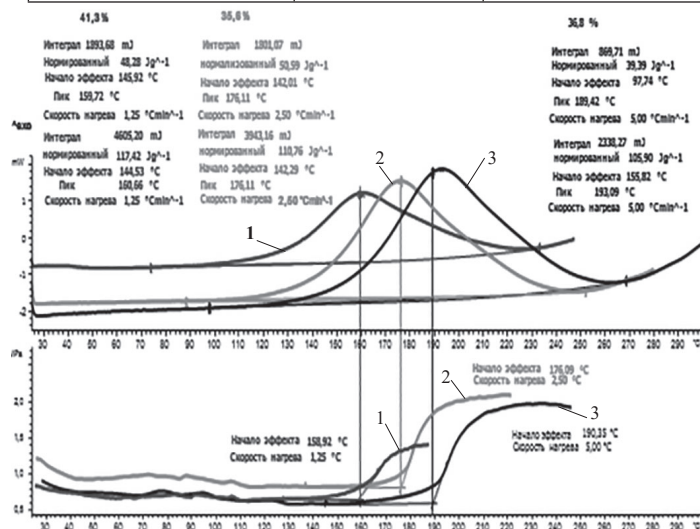


Рис. 2. Определение степени конверсии в точке гелеобразования при нагреве препрега.

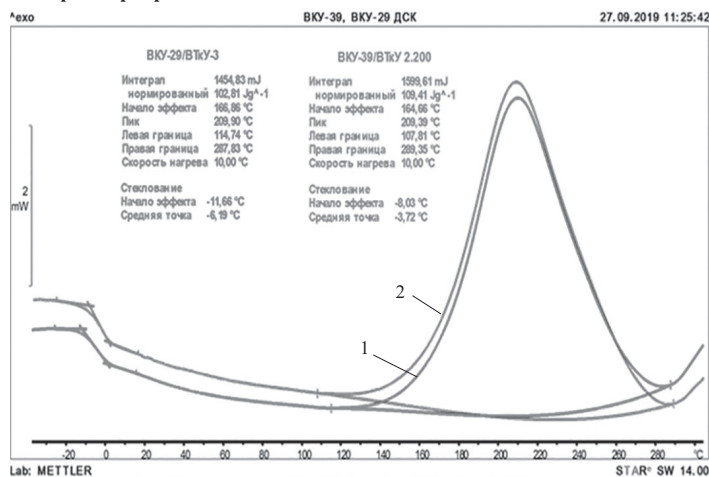


Рис. 3. Определение характеристических температур и теплового эффекта процесса отверждения препрегов ВКУ-29/ВТКУ-3 (1) и ВКУ-39/ВТКУ-2.200 (2).

Время гелеобразования и степень отверждения в точке гелеобразования препрега ВКУ-29/ВТкУ-3 определялись при динамическом нагреве со скоростью: 1,25; 2,5 и 5°С/мин на приборах ТМА и ДСК. По результатам эксперимента среднее значение степени отверждения в точке гелеобразования составило 38% (рис. 2).

Так же оценивалась возможность совмещения препрегов при их формировании в изделии. Был изучен процесс отверждения связующего ВСЭ-1212 в препрегах ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3. Исследование проводили при нагреве образцов препрегов со скоростью 10°С/мин в воздушной среде. Результаты эксперимента подтверждают, что характеристические температуры отверждения препрегов практически совпадают, что позволяет их совместно перерабатывать в изделие.

Время гелеобразования связующего ВСЭ-1212 в препрегах ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3 определяли при температуре 150°С в воздушной среде. Время гелеобразования связующего в препрегах практически одинаковое и составляет примерно 30 минут, что указывает на возможность их совместного формирования (рис. 4).

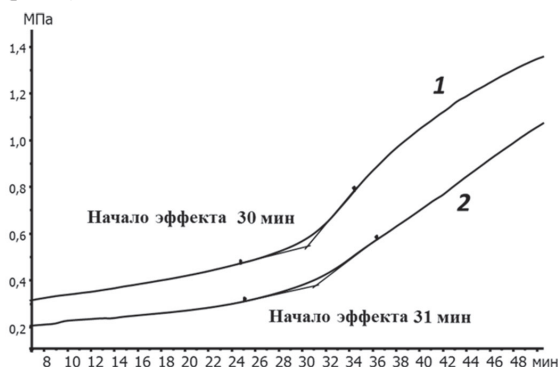


Рис. 4. Время гелеобразования связующего в препрегах ВКУ-29/ВТкУ-3 (1) и ВКУ-39/ВТкУ-2.200 (2).

Время гелеобразования можно определить, исходя из анализа зависимости степени конверсии от температуры, опираясь на данные тепловыделений q при отверждении материала, которые пропорциональны скорости реакции $da(b, c)/dt$ [19]:

$$\begin{cases} q_1 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{da}{dt} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q_2 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{db}{dt} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q_3 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{dc}{dt} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q = q_1 + q_2 + q_3 \end{cases} \quad (2)$$

где $\rho_{св}$ – плотность связующего, кг/м³, ΔH – удельная теплота, выделяющаяся при полной полимеризации, Дж/кг, $V_{вол}$ – объемная доля армирующего наполнителя в клеевом препреге, τ – время, мин.

Предположим, что массовая доля связующего в препреге одинакова по всей его поверхности, тогда можно пренебречь объемной долей содержания наполнителя. В таком случае система уравнений преобразуется к следующему виду (3).

$$\begin{cases} q_1 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{da}{dt} \\ q_2 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{db}{dt} \\ q_3 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{dc}{dt} \\ q = q_1 + q_2 + q_3 \end{cases} \quad (3)$$

Для расчета времени гелеобразования строилась зависимость степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах и выбиралась точка, соответствующая 38% конверсии. Для температуры 150°С она составляет 30 мин (рис. 5).

Расчётные данные совпадают с экспериментальными результатами, что подтверждает адекватность выбранной модели расчёта. Учитывая, что формирование препрега осуществляется при квазистационарных условиях, необходимо было оценить изменение степени конверсии при изотермических условиях. Для этого была построена зависимость мощности тепловыделений при

150°С от времени и определялась степень конверсии на тридцатой минуте, соответствующая точке гелеобразования (рис. 6 и 7).

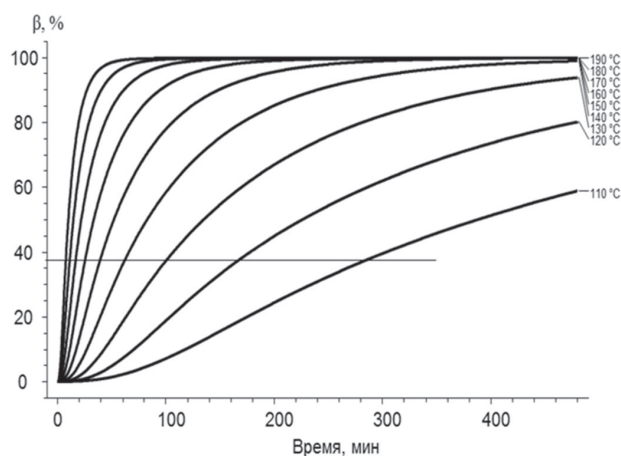


Рис. 5. Прогнозирование времени гелеобразования при различных температурах в препрегах ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3.

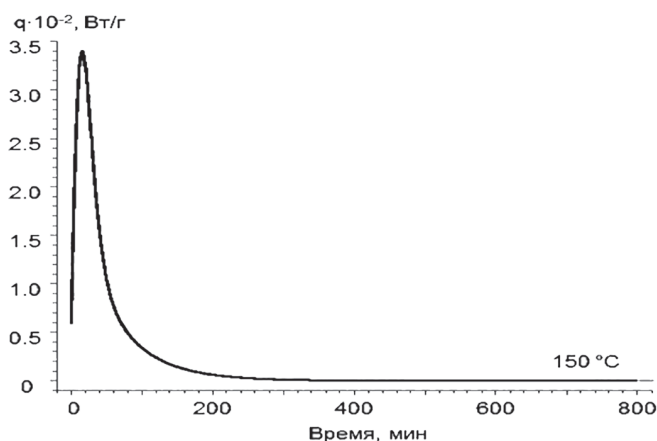


Рис. 6. Тепловой эффект реакции отверждения связующего в препреге ВКУ-39/ВТкУ-2.200 при температуре 150°С.

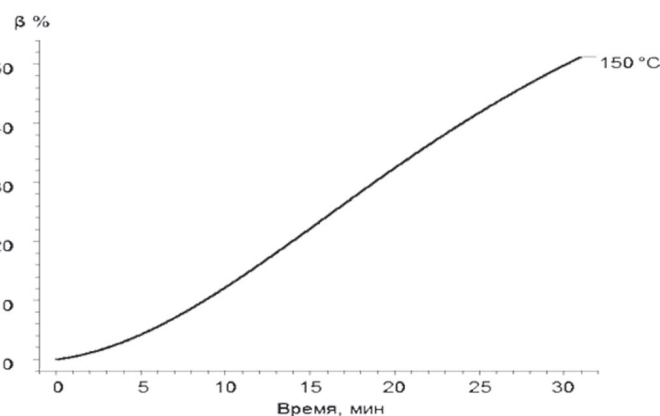


Рис. 7. Изменение степени конверсии при 150°С.

В изотермических условиях достигается большее значение степени конверсии, что может быть связано с проявлением температурно-временной суперпозиции стеклования. С помощью программы кинетического расчета можно выполнить прогнозирование момента гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла [20–22]. Для этого необходимо определить значение степени превращения в точке гелеобразования и рассчитать положение этой точки на расчётной диаграмме температурно-временной зависимости степени превращения в условиях заданного технологического цикла (рис. 8).

Ожидается, что при выдержке материала при повышенных температурах изменится степень конверсии эпоксидных групп. Для имитации метода послойной выкладки с частичным отверждением препрег ВКУ-29/ВТкУ-3 выдерживался при 80°С в течение пяти часов в сушильном шкафу, затем методом ДСК определялся тепловой эффект отверждения связующего в сравнении с исходным состоянием (рис. 9).

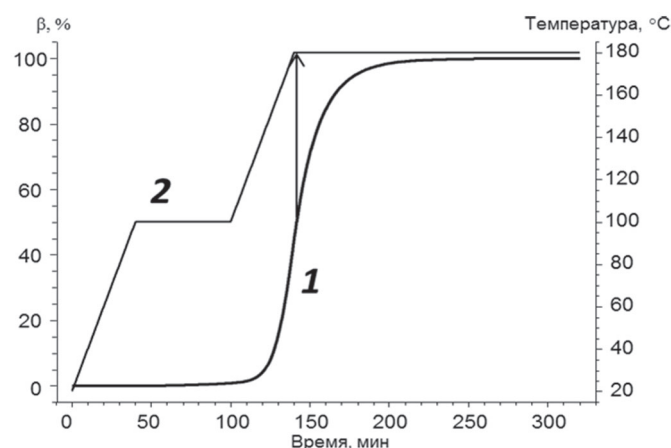


Рис. 8. Расчётная диаграмма температурно-временной зависимости степени превращения (1) в условиях заданного технологического цикла отверждения (2).

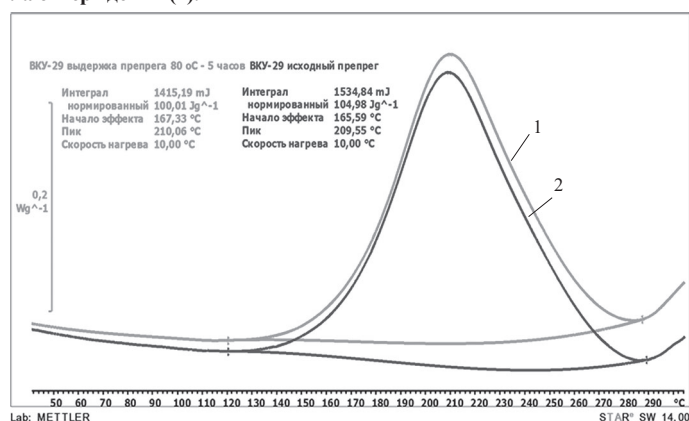


Рис. 9. Изменение теплового эффекта реакции отверждения после выдержки препрега ВКУ-29/ВТКУ-3 при 80°C в течение 5 часов.

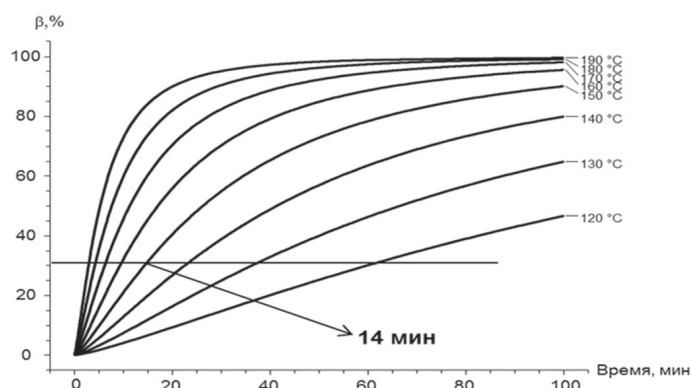


Рис. 10. Прогнозирование времени гелеобразования связующего ВСЭ-1212 в препреге ВКУ-29/ВТКУ-3 при различных температурах.

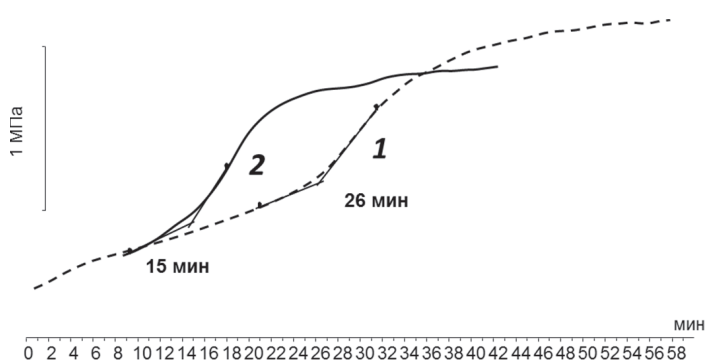


Рис. 11. Время гелеобразования связующего в препреге ВКУ-29/ВТКУ-3: 1 – исходное состояние, 2 – после термообработки 80°C – 5 часов.

По результатам анализа кривых ДСК можно утверждать, что степень конверсии изменилась на 5%. В программе для расчета кинетических параметров реакции отверждения были воспроизведены мощности тепловыделений связующего в препреге ВКУ-29/

ВТКУ-3 при условиях термообработки 80°C – 5 часов, охлаждение до 20°C, нагрев от 20 до 350°C со скоростями 2,5; 5 и 10 К/мин. Были рассчитаны кинетические параметры реакции и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах, но выбиралась точка соответствующая уже 33% конверсии. Время гелеобразования связующего в препреге изменилось после выдержки при 80°C в течение пяти часов на 16 мин, при расчетном ее определении (рис. 10), и на 15 мин при экспериментальном (рис. 11).

Предложенный подход позволяет с достоверностью 94% прогнозировать изменение времени гелеобразования после термообработки материала, что подтверждает адекватность проведенных расчетов.

Выводы

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСЭ-1212 в образцах препрегов углепластиков методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) были определены реакционная способность и время гелеобразования связующего в препреге, определено количество элементарных стадий и типы протекающих реакций. Спрогнозировано время гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла. Рассчитаны кинетические параметры реакции отверждения и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки, вычислено время гелеобразования после термообработки материала.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №9. С. 7–17.
2. 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
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. 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.
5. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука. 2015. С. 275–285.
6. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*, 2014. №3. С. 8–13.
7. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Железина Г.Ф., Столяков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков. // «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. №4. С. 18–27.
8. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // *Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал*, 2016. №1. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
9. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.
10. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения. ISO 11357-5:1999.
11. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DIN 65467-1999.
12. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования. ISO 11357-2:1999.

13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 18–27.
14. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*, 2016. Т. 2. С. 37–42.
15. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов. // *Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал*, 2018. №2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
16. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 336 с.
17. Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Павловский К.А., Алекса́шин В.М. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование теплопереноса при формовании толстостенной плиты углепластика // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №2. С. 16–22.
18. Barinov D.Y., Marakhovsky P.S., Kutsevich K.E., Chutskova E.Y. Mathematical modeling of temperature fields with consideration for curing kinetics of thick-walled fiberglass plate // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8, N. 5. P. 662–667. DOI:10.1134/S2075113317050057.
19. Константинов А.Ю., Сафонов А.А. Математическое моделирование остаточных технологических деформаций при пултрузии профилей сложного сечения из полимерных композиционных материалов // *Проблемы прочности и пластичности*. 2014. Т. 76, №4. С. 310–319. <https://doi.org/10.32326/1814-9146-2014-76-4-310-319>.
20. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698-05.
21. Алекса́шин В.М., Антюфеева Н.В., Большаков В.А., Войнов С.И. Влияние экспериментальных условий и способов обработки результатов ДТА и ДСК на надежность кинетических расчетов параметров процессов отверждения термореактивных препрегов // *Клеи, герметики, технологии*. 2018. №11. С. 33–39.
22. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM. №14. С. 10–12, 17–19, 27.