УДК 544.4, 547-311

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ МАТРИЦ ПОСРЕДСТВОМ СОВМЕСТНОГО ТРЁХМЕРНОГО ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕПЛОПЕРЕНОСА, УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННОГО И ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Хасков М.А.[1], Сафронов Е.В.[2]

[1]*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 105005, РФ, г. Москва, ул. Радио, д.17, khaskovma@viam.ru*

[2]*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, 119991, РФ, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1*

Аннотация

Рассматривается использование метода конечных элементов для трёхмерного численного решения одновременно упруго-деформационной, тепловой и химической задач при отверждении массивных отливок на основе эпоксидных связующих. В качестве исходных параметров использовали данные кинетики отверждения, характеристики процесса теплопереноса, химической усадки и термического расширения в процессе отверждения. Полученное решение позволяет оптимизировать режимы отверждения термореактивных матриц как с точки зрения минимизации температурных градиентов внутри образца, так и посредством минимизации возникновения структурных деформаций и напряжений.

Реферат

В работе рассматривается использование метода конечных элементов для трёхмерного численного решения одновременно упруго-деформационной, тепловой и химической задач при отверждении массивных отливок на основе эпоксидных связующих. В качестве исходных параметров использовали данные кинетики отверждения, полученные с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, данные линейного термического расширения и объёмной химической усадки в процессе

отверждения. В качестве приближений использовалась анизотропная модель отверждаемой термореактивной матрицы и независимость характеристик теплопереноса от степени превращения. Для расчётов деформационно-напряженного поля в отверждаемой отливке использовали приближения модели твёрдого тела Гука и зависимость модуля упругости матрицы от степени превращения, температуры и плотности.

Ключевые слова: термореактивные связующие, полимерные композиционные материалы, трёхмерное моделирование, кинетика реакции, теплоперенос, упруго-деформационное взаимодействие, химическая усадка, тепловое расширение

THE OPTIMIZATION OF THERMOSETTING MATRIXES CURING SCHEDULE BY SIMULTANEOUS THREE-DIMENSIONAL NUMERICAL SOLUTION OF HEAT-TRANSFER, STRESS-STRAIN AND CHEMICAL PROBLEMS

Khaskov M.A., Safronov E.V.

Abstract

The finite element method was regarded as a tool for simultaneous three-dimensional numerical solution of stress-strain, thermal and chemical problems during curing of massive samples from epoxy binders. The curing kinetics, parameters of heat transfer, chemical shrinkage and thermal expansion were used as initial parameters for calculations. The solutions obtained make it possible to optimize the curing regime of thermosetting matrixes taking into account the minimization of temperature gradient inside the samples as well as minimization of structural stresses and strains.

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

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 применения во многих отраслях как добывающей, так и обрабатывающей промышленности [1]. Несмотря на то, что различают ПКМ на основе термопластичной и термореактивной матриц, последние нашли наиболее широкое применение. В основе изготовления таких ПКМ лежит реакция отверждения термореактивного связующего, причём структура и морфология полимерной матрицы, образуемая при этом, определяет многие свойства конечного материала [2].

В основе отверждения термореактивных связующих могут лежать различные химические реакции: полиприсоединения, радикальной и анионной полимеризации, поликонденсации и т.д., при этом кинетика реакции отверждения, или учёт химического взаимодействия, является краеугольным камнем выбора температурно-временного режима получения материалов на основе термореактивных матриц [3]. 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) [4]. Такие параметры теплопереноса и термодинамики отверждения с учётом низких значений теплоёмкости полимерной матрицы, для предотвращения перегрева изделий на основе термореактивных матриц в процессе формования, требуют решения тепловой задачи. Более того отверждение многих термореактивных связующих, вследствие образования трёхмерной сетки, сопровождается химической усадкой, т.е. уменьшением объёма, что при тепловом расширении при увеличении температуры требует для уменьшения нежелательных деформаций и структурных напряжений решения и упруго-деформационных уравнений в системе.

Стоит отметить, что для оптимизации режимов отверждения термореактивных связующих, отверждающихся без выделения

низкомолекулярных продуктов, решения химической (реокинетической), механической (упруго-деформационной) и тепловой (теплоперенос) задач должно решаться одновременно. Более того при отверждении деталей сложной формы с градиентом толщины рекомендуется проводить трёхмерное 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, упруго-деформационного состояния системы [5] и др.

В работе рассматривается выбор температурно-временного режима отверждения отливок из эпоксидных связующих сложной формы с учётом таких параметров как теплоперенос, химического и упруго-деформационного взаимодействия.

Материалы и методы

В качестве исходной матрицы было выбрано экспериментальное клеевое эпоксидное связующее. Измерения термохимических свойств проводились 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 проводились с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus и Netzsch TermoKinetics. 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 расчётов использовали литературные данные коэффициента теплопроводности, изохорной теплоёмкости, плотности, химической усадки и их температурные зависимости в приближении их независимости от степени превращения [3,6].

Результаты

Для решения тепловой задачи использовали трёхмерное численное решение уравнения (1):

$$\rho(\alpha,T)\cdot C_v(\alpha,T)\cdot\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_x(\alpha,T)\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_y(\alpha,T)\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_z(\alpha,T)\frac{\partial T}{\partial y}\right)-Q*f(\alpha,t,T) \qquad (1);$$

Где $\lambda(\alpha,T)$ - коэффициент теплопроводности (Вт/(м*К)), $\rho(\alpha,T)$ - плотность (кг/м^3), $C_V(\alpha,T)$ - теплоёмкость при постоянном объёме (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 независящим 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 зависимостью от степени превращения пренебрегали ($\lambda(\alpha,T)=\lambda(T)$). Стоит отметить, что для более точных расчётов необходимо также учитывать зависимость коэффициента теплопроводности от степени превращения. Так, например, образец, отверждённый до определённой степени превращения, имеет определённую температуру стеклования, тогда как теплопроводность полимеров обычно имеет λ-образную зависимость от температуры с точкой максимума при температуре стеклования [7].

Для трёхмерного численного решения химической задачи использовали кинетическое уравнение отверждения $f(\alpha,t,T)$, выражаемое уравнением (2):

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

Где E_n – энергия активация 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) были получены ранее [8].

Для решения упруго-деформационного уравнения использовали зависимость плотности от температуры и степени превращения (химической усадки) согласно уравнению (3):

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

Где CTE_V – коэффициент объёмного термического расширения, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, Sh_V – коэффициент объёмной химической сшивки, α - степень превращения. Стоит отметить, что для анизотропных материалов, например, полимерных композиционных материалов, формула (3) усложняется, поскольку как термическое расширение, так и химическая усадка, в различных направлениях может быть разной, более того значения температурного линейного расширения также зависит от степени превращения. Однако, вследствие того, что в работе использовали отверждение гомогенной отливки из связующего, для расчётов использовали объёмное термическое расширение, полученное из значений коэффициента линейного термического расширения полностью отверждённого образца [4], и объёмную химическую усадку [6]. Данные по объёмной химической усадке представлены в таблице 1. Распределение напряжённо-деформационного поля внутри образца рассчитывали в приближении закона Гука и справедливости пропорциональности модуля упругости и степени сшивки трёхмерной структуры [9] по формуле:

$$M_C \approx \frac{3\rho_T RT}{E_T} \qquad (4);$$

где M_C – средняя эффективная молекулярная масса между сшивками (обратно пропорционально степени превращения после гелеобразования), T - температура, ρ_T – плотность образца при T, R – универсальная газовая постоянная, E_T – модуль упругости при T. Стоит отметить, что модель упругости может как быть и анизотропным, как в случае полимерных композиционных материалов, так и иметь существенно более сложную зависимость, чем использованная в данной работе, что необходимо учитывать в дальнейшем при уточнении модели. Более того использование в

качестве механической модели полимерной матрицы модели Гука является достаточно грубым приближением, вследствие наличия вязкостной составляющей у высокомолекулярных соединений, особенно в промежуточных степенях отверждения, и наличия в образце золь-фракции.

Таблица 1

Литературные данные по объёмной химической усадке эпоксидного связующего [6]

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

Ранее на основании решения одномерной задачи теплопроводности был подобран температурно-временной режим отверждения, где в качестве критерия оптимизации использовали отсутствие градиента внутри образца в процессе отверждения превышающего 5°С.

Полученный режим представлен в таблице 2.

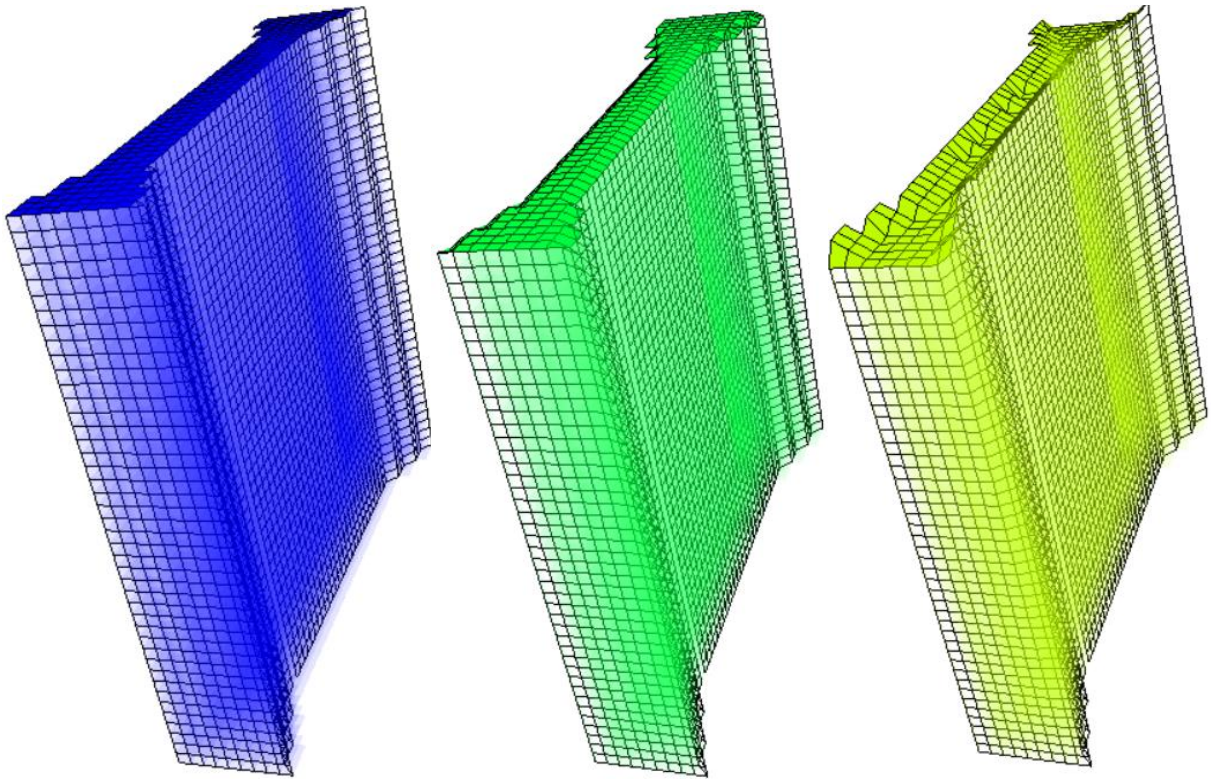
Таблица 2

Режим отверждения отливки

Номер шага	*Начальная температура шага,* °С	*Скорость нагревания,* °С/мин	*Конечная температура шага,* °С	*Время 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 представлены эскизы отверждаемой отливки при различных температурах и степенях конверсии. Как видно из рисунка 1, нагрев образца при неизменной степени превращения приводит к его «набуханию» и увеличению объёма. По мере отверждения происходит увеличение степени превращения и химическая усадка, что сопровождается уменьшением объёма, занимаемого связующим, и появлением мениска на верхней границе отливки (рис.1, правый рисунок).

Стоит отметить, что химическая усадка наблюдается на протяжении всего процесса отверждения, тогда как в точке гелеобразования полимерная матрица из вязко-текучего переходит в вязко-эластичное состояние, поэтому химическая усадка приводит не к уменьшению объёма отверждаемой системы, а к возникновению структурных напряжений, вызванных внутренним «разряжением» структуры.



T=25°, α=0% T=130°, α=<1% T=130°, α=~60%

Рис.1 *Эскизы отливок при различных температурах и степенях отверждения*

Изменение верхней границы отливки и возникновение структурных напряжений внутри образца представлены на рисунке 2. Как видно на из

рисунке 2 на начальном этапе отверждения при повышении температуры от комнатной до 130°С (таблица 1) верхняя граница отливки в середине увеличивается, что связано с тепловым расширением матрицы. По мере отверждения наблюдается понижение верхней границы, при этом понижение температуры до 120°С с 103 до 108 минуты режима приводит к симбатному понижение верхней границы, что связано как с химической усадкой, так и с термическим сжатием за счёт коэффициента линейного термического расширения. Понижение верхней границы отливки наблюдается вплоть до степени превращения 60% (после ~304 минут отверждения), которые было выбрано как степень превращения при гелеобразовании по теории трёхмерных полимерных структур Флори [2].

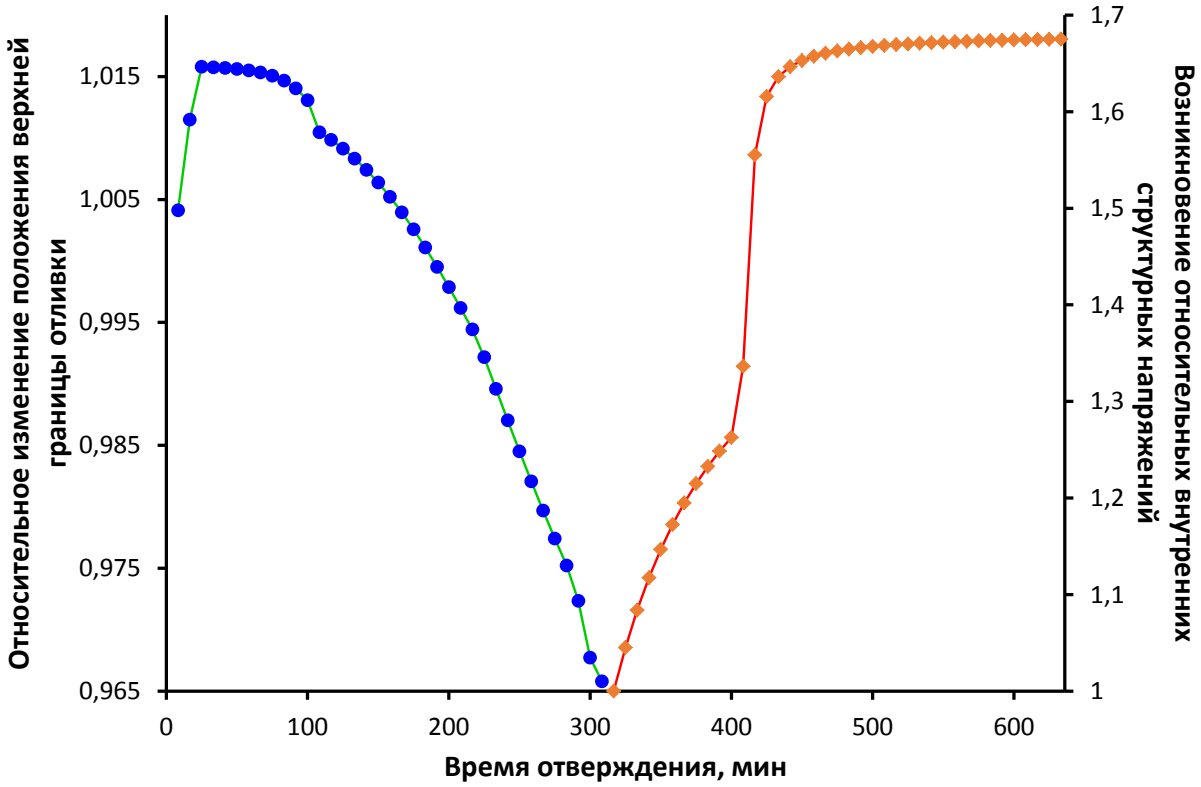


Рис.2 *Понижение верхней границы отливки до гелеобразования и повышение внутренних структурных напряжений после гелеобразования в системе*

После гелеобразования, т.е. после образования трёхмерной полимерной структуры, матрица переходит в вязко-эластичное состояние и может изменять свой объём только за счёт термического расширения, тогда как химическая усадка вносит вклад в возникновение внутренних

структурных напряжений. Стоит отметить, что в данной работе использовали приближение пропорциональности возникновения внутренних напряжений и степени превращения, тогда как для более точных расчётов необходимо учитывать долю золь-фракции, всё ещё находящуюся в вязко-текучем состоянии, т.е. вязкостные свойства системы, зависимость модуля упругости матрицы от степени превращения и т.д.

Таким образом, в работе показана возможность использования одновременного трёхмерного численного решения задач теплопроводности, напряженно-деформационного и химического взаимодействия при отверждении термореактивных связующих сложной геометрии. 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 уточнена с использованием массива зависимости параметров теплопереноса как от температуры, так и от степени превращения.

Список литературы

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. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., Thermosetting polymers. New York: Marcel Dekker AG., 2002, 477 p.
3. Хасков М.А. Использование методов термического анализа для построения диаграмм изотермических превращений термореактивных связующих //Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2017, т.59, №1, с.37–48.

4. 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.510–518.
5. Чеверев В.Г., Сафронов Е.В. Моделирование промерзание грунтов при переменных условиях тепло-массообмена //Тезисы докладов конференции "Ломоносовские чтения-2012", секция "Геология", подсекция "Геокриология", http://geo.web.ru/pubd//2012/06/01/0001186421/pdf/cheverev_safronov_2012.pdf
6. Khoun L., Hubert P. Characterizing the cure shrinkage of en epoxy resin in situ //Plastics research online, 10.1002/spepro.002583, http://4spepro.org/pdf/002583/002583.pdf
7. Khaskov M.A. Effect of filler on kinetic characteristics of glass transition in polymer composite materials // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, V.87, Issue 3, pp 336–345.
8. 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.
9. Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н. Влияние добавок углеродных нанотрубок на кинетику отверждения эпоксидных смол до и после застекловывания //Композиты и наноструктуры, 2014, №1, с.49–64.