

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Введение

Анализ перспектив развития аэрокосмической техники свидетельствует об увеличении доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях летательных аппаратов. Данная тенденция ставит производителей перед необходимостью модернизации технологических процессов. В первую очередь это касается снижения затрат энергии и сокращения времени на отверждение полимерных связующих без снижения качества ПКМ. Традиционные технологии отверждения основаны на конвективном, радиационном или контактном теплообмене между изделием и теплоносителем. Но низкая теплопроводность полимеров и возникающие температурные градиенты в материале делают процесс отверждения весьма длительным.

Необходимость в альтернативных технологиях полимеризации в изделиях из ПКМ связана не только с многостадийностью традиционных процессов, но и с высокими энергетическими, трудовыми затратами, экологической напряженностью производства.

Теоретически, отверждение полимерного связующего селективным методом отверждения имеет ряд преимуществ перед традиционными способами нагрева. Во-первых, при использовании селективного ИК - излучения, за счёт зонального включения источников, а также направленного воздействия лучей, обеспечивается максимальная равномерность передачи энергии объекту сложной формы. Во-вторых, селективный ИК - нагрев интенсифицирует процесс отверждения благодаря воздействию квантов энергии $h\nu$ на развитие химических реакций между макромолекулами, то есть возникают фотохимические процессы взаимодействия. Это позволяет снизить энергопотребление и улучшить технологический контроль. И, в-третьих, благодаря более равномерному прогреву, увеличивается однородность микроструктуры отвержденного ПКМ.

Обзор математических моделей отверждения полимерных композиционных материалов

За последние годы в научной литературе появилось довольно много информации о применении математического моделирования к выбору рациональных технологических режимов отверждения

композиций и рабочих сред и проектированию соответствующего оборудования.

Рассмотренные задачи были связаны с полимеризацией термореактивных связующих в стекло- и углепластиках [1], процессом отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования [2], процессом отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете [3], методом расчета оптимальных режимов отверждения крупногабаритных толстостенных панелей из полимерных композитов [4].

В работе [5] проведен сравнительный анализ различных формулировок математических моделей, устанавливающих взаимосвязь тепломассообмена и тепловых полей при процессе отверждения излучением на основе уравнения Навье – Стокса. Показаны основные особенности моделей в зависимости от свойств нагреваемого вещества, его агрегатного состояния, цели исследования и других факторов.

Благодаря разработке численных методов, таких, как метод конечных разностей и метод конечных элементов (МКР и МКЭ), в последние десятилетия открылись новые возможности более полного учета физических особенностей исследуемых процессов. Во многих случаях наиболее плодотворным оказался подход к математическому моделированию нелинейных и нестационарных физических процессов с использованием метода конечных элементов.

Вывод уравнений математической модели

Процесс полимеризации композита во времени можно представить с помощью функции состояния $s(t)$, которая равна единице вначале процесса при $t = 0$, и равна нулю в конце процесса при полной полимеризации. Функция $s(t)$ показывает, какая часть молекул композита не полимеризована.

Процесс отверждения характеризуется определенной скоростью полимеризации v , которая показывает, какая часть композита синтезируется в единицу времени. Если известна скорость полимеризации v , то уравнение состояния композита можно записать в следующем виде:

$$\frac{ds(t)}{dt} = -v \quad . \quad (1)$$

Структуру скорости v представить в виде суммы двух скоростей:

$$v = v_1 + v_2, \quad (2)$$

где v_1 – скорость реакции, обусловленная температурой тела; v_2 – скорость реакции, обусловленная инфракрасным облучением.

Механизм, поясняющий кинетику скорости реакции v_1 , предложен Аррениусом. Согласно ему, для любой химической реакции или любого изменения агрегатного состояния тела молекулы должны преодолеть энергетический барьер, называемый энергией активации. Количество молекул, имеющих энергию выше энергии активации, зависит от температуры вещества. Его можно найти, используя распределение Больцмана для скоростей молекул. Часть из молекул, имеющих энергию выше энергии активации, вызывает требуемую реакцию. Величина этой части зависит от концентрации задействованных молекул, то есть величины $s(t)$, что можно выразить формулой

$$v_1 = k_1 s(t), \quad (3)$$

где k_1 – константа, показывающая скорость реакции при максимальной концентрации задействованных молекул, вступающих в реакцию ($s(t) = 1$).

Константа скорости реакции зависит от абсолютной температуры и определяется формулой Аррениуса [7]

$$k_1 = a_1 \sqrt{T} \exp \frac{-E_a}{RT}, \quad (4)$$

где a_1 – константа; T – абсолютная температура в градусах Кельвина (K); R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/К); E_a – энергия активации молекулы, выраженная в единицах Дж/моль.

Скорость реакции v_2 , обусловленная инфракрасным излучением, зависит от мощности инфракрасного излучения, концентрации еще не прореагировавшего вещества и ее можно представить в следующем виде:

$$v_2 = C s(t) q, \quad (5)$$

где C – константа, показывающая, какая часть излучения приводит к реакции полимеризации; q – мощность излучения в ваттах.

Следует отметить, что инфракрасное излучение используется не только для интенсификации реакции полимеризации, но и для разогрева образца до заданной температуры. При этом необходимость поддержания заданной температуры является сдерживающим фактором для повышения мощности излучения в целях ускорения скорости реакции полимеризации. Это ограничение можно обойти, применив искусственное охлаждение образца, например путем обдувания его воздухом [2;3].

Чтобы определить, как лучистая энергия расходуется для разогрева образца, необходимо использовать уравнение теплообмена

[1]. Пренебрегая перераспределением тепла внутри образца за счёт теплопроводности, уравнение теплообмена запишем в виде

$$\rho c \frac{dT(t)}{dt} + a_3 (T(t) - T_0) + a_4 T(t)^4 = q, \quad (6)$$

где ρ – плотность композита; c – теплоемкость композита; a_3 – константа, характеризующая процесс охлаждения композитного образца в результате теплообмена; T_0 – температура окружающей среды в градусах Кельвина; T – температура композита как функция времени; a_4 – константа, характеризующая потерю тепла в результате теплового излучения; t – время.

Ввиду того, что процесс нагрева медленный или температура образца постоянна, первый член в уравнении (6) мал и им можно пренебречь. Также можно пренебречь и третьим членом, так как потери тепла вследствие излучения обычно при температурах, близких к нормальным, намного меньше, чем потери тепла вследствие теплообмена. В результате уравнение (6) можно представить в виде

$$a_3 (T(t) - T_0) = q. \quad (7)$$

Подставив выражение для q из уравнения (7) в уравнение (5), получим

$$v_2 = a_2 s(t) (T(t) - T_0), \quad (8)$$

где a_2 – константа, являющаяся произведением констант c и a_3 из уравнений (5) и (7).

Складывая выражения для величин скоростей реакции в уравнение (1), получаем дифференциальное уравнение для состояния композита

$$\frac{ds(t)}{dt} = -a_1 \sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)} - a_2 s(t) (T(t) - T_0). \quad (9)$$

Разделяя переменные в уравнении и проводя интегрирование, получаем

$$s(t) = \exp \int_0^t \left(a_1 \sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)} - a_2 s(t) (T(t) - T_0) \right) dt. \quad (10)$$

Уравнение (10) является уравнением состояния. Оно включает в себя три константы (a_1 , a_2 и E_a), которые можно определить экспериментально.

Экспериментальное определение констант уравнения состояния

Константы уравнения состояния a_1 , a_2 и E_a можно определить в результате следующего эксперимента. Проводилась полимеризация образцов композита по трем процессам. Обозначим номер процесса буквой j . Режим всех трех процессов можно представить так:

1. Подъем до $t_1 = 80^\circ\text{C}$ в течение A_{1j} минут.

2. Выдержка при $t_1 = 80^\circ\text{C}$ в течение A_{2j} минут.
3. Подъём до $t_2 = 100^\circ\text{C}$ в течение A_{3j} минут.
4. Выдержка при $t_2 = 100^\circ\text{C}$ в течение A_{4j} минут.
5. Подъём до $t_3 = 120^\circ\text{C}$ в течение A_{5j} минут.
6. Выдержка при $t_3 = 120^\circ\text{C}$ в течение A_{6j} минут.

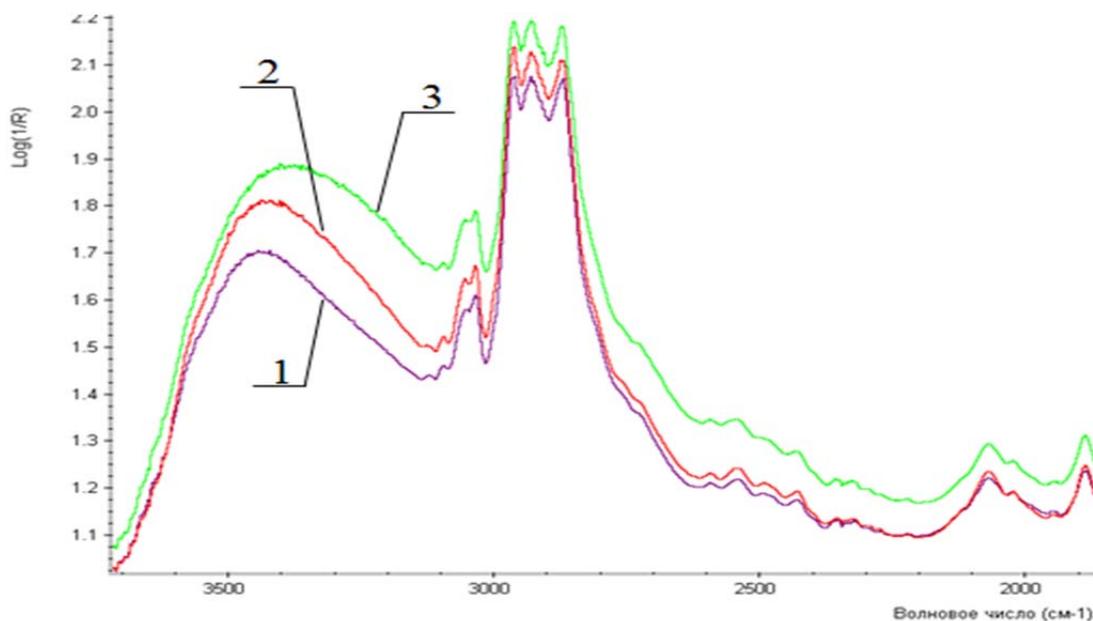
Температуры экспериментов, включая начальную $t_0 = 20^\circ\text{C}$, можно задать с помощью вектора t_p для градусов Цельсия и T_p для градусов Кельвина, а время проведения – с помощью матрицы

$$t_p = \begin{Bmatrix} 20 \\ 80 \\ 100 \\ 120 \end{Bmatrix}, T_p = \begin{Bmatrix} 293 \\ 353 \\ 373 \\ 393 \end{Bmatrix}, \quad (11)$$

$$A = \begin{bmatrix} 240 & 30 & 10 \\ 180 & 30 & 5 \\ 180 & 15 & 10 \\ 60 & 15 & 5 \\ 180 & 15 & 10 \\ 60 & 15 & 5 \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Процессы отличались тем, что в первом из них нагрев осуществлялся конвективным способом, а во втором и третьем – с помощью инфракрасного излучения разного спектрального состава. После полимеризации образцы подвергались спектральному анализу, результаты которого приведены на рисунке.

Результаты спектрального анализа показывают, что для света, волновое число которого близко к 2900 1/см , наблюдается максимум поглощения. Освещение при проведении полимеризации образцов по второй и третьей технологиям осуществлялось с помощью света с волновым числом, также близким к 2900 1/см , причем в третьей технологии спектр излучения с помощью фильтров был еще более приближен к этому волновому числу. Матрица A из формулы (14) показывает, что время полимеризации резко уменьшается по мере приближения частоты освещения к волновому числу 2900 1/см . Это говорит о том, что энергия фотонов света с волновым числом 2900 1/см является энергией активации реакции полимеризации.



Результаты спектрального анализа образцов, отвержденных различными способами: 1 – процесс; 2 – процесс; 3 – процесс.

Энергию фотона можно вычислить по формуле Эйнштейна

$$E_{\phi} = h\nu, \quad (13)$$

где E_{ϕ} – энергия фотона; h – постоянная Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж с); ν – частота света.

Частота света ν через волновое число μ выражается формулой

$$\nu = c\mu, \quad (14)$$

где c – скорость света ($c = 299\,800$ км/с).

Чтобы получить энергию активации реакции, необходимо энергию фотона умножить на число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$). В результате этих вычислений получим энергию активации реакции полимеризации, которая составляет $E_a = 34,7$ кДж/моль.

Для определения константы a_1 воспользуемся результатами полимеризации композита по первому процессу. Так как для этого процесса инфракрасный нагрев отсутствует, то $a_2 = 0$ и уравнение состояния (10) примет вид

$$s(t) = \exp \int_0^t \left(a_1 \sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)} \right) dt. \quad (15)$$

Константу a_1 можно вынести за знак интеграла. Ввиду того, что экспонента никогда не достигает нуля, необходимо определить, при какой концентрации неполимеризованных молекул процесс считается завершенным. Предполагаем, что процесс завершается при $s = 0,01$. Получим уравнение для определения a_1 :

$$a_1 = \frac{-\ln 0,01}{\exp \int_0^t \left(\sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)} \right) dt} \quad (16)$$

Она представляется в виде суммы шести интегралов, которые разбиваются на две группы. В группе из трех интегралов с постоянной температурой интегралы легко вычисляются, а в группе из трех интегралов с температурой, изменяющейся во времени по линейному закону, интегрирование необходимо проводить численно.

Константы a_2 для второго и третьего процессов отличаются. Их можно выразить из уравнения состояния (10):

$$a_2 = \frac{-\ln 0,01 - a_1 \int_0^t \left(\sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)} \right) dt}{\int_0^t (T(t) - T_0) dt} \quad (17)$$

Промежуток интегрирования интегралов из формул (16) и (17) разбивается на шесть частей и сами интегралы.

Вычисления дают $a_1 = 25$, $a_2 = 0,000508$ для второго процесса и $a_2 = 0,0014$ для третьего.

Таким образом, все три константы, входящие в уравнение состояния (10), определены. Это дает возможность определять степень полимеризации композита в любой момент времени при различных сценариях полимеризации.

Уравнение состояния (10) с определенными константами является математической моделью процесса полимеризации. Оно позволяет теоретически, не проводя натуральных экспериментов, предсказывать результат полимеризации при различных температурах и времени в элементах сценария полимеризации.

При изменении состава композита или конструкции из него, а также параметров инфракрасного излучения необходимо вновь экспериментальным путем определить три константы, после чего сценарий оптимального процесса полимеризации подбирается теоретически.

Выводы

1. На основании классических уравнений предложена математическая модель, описывающая процесс отверждения композита при совместном воздействии теплового потока и инфракрасного излучения.

2. Предложен способ определения параметров математической модели по результатам экспериментальных исследований.

3. Разработан способ учета параметров инфракрасного излучения в представленной математической модели, которую можно использовать при выбранном спектре самого излучения и применяемых фильтрах.

4. На основании уравнения Аррениуса предложена математическая модель, описывающая процесс изменения физико-механических характеристик композита при отверждении.

5. Обнаруженные закономерности и предложенная математическая модель позволяют прогнозировать протекание процессов полимеризации тонкостенных стеклопластиков в целях получения материала с улучшенными физико - механическими свойствами и при сокращении времени обработки.

6. Установленные зависимости позволяют учитывать изменение физико-механических характеристик изделий в процессе хранения и эксплуатации.

Список использованных источников

1. Mikrovolnovaya obrabotka termoreaktivnykh i termoplastichnykh polimerov [Microwave processing of thermosetting and thermoplastic polymers] / G.A. Morozov, O.G. Morozov, A.R. Nasybullin, R.R.Samigullin // Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskie sistemy. – 2011. – Vol. 14, no. 3. - Pp. 114 – 121.

2. Дмитриев, О.С. Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, С.В. Пономарев // Вестник ТГТУ. – 1998. Т. 4, № 4. – С. 390 – 399.

3. Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете / С. В. Мищенко, О.С. Дмитриев, А.В. Шаповалов, В.Н. Кириллов // Вестник ТГТУ. – 2001. – Т. 7, №1. – С. 7 – 19.

4. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье – Стокса / В.И. Полежаев, А.В. Бунэ, Н. А. Верезуб и др. – М. : Наука, 1987. – 256 с.

5. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. – М.:ФИЗМАТГИЗ, 1963. – 1108 с.

6. Уравнение Аррениуса [Электронный ресурс]: Материал из Википедии — свободной энциклопедии / Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/%D3%F0%E0%E2%ED%E5%ED%E8%E5_%C0%F0%F0%E5%ED%E8%F3%F1%E0.

Поступила в редакцию 17.11.2015.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф. А. Ф. Санин,
Днепропетровский национальный университет
им. О. Гончара, г. Днепропетровск.*