

УДК 678.067:536.4:539.37

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(поступила в редакцию – 05.05.2016, принята в печать – 09.09.2016)

А.В. Кепман*, И.В. Макаренко*, В.Л. Страхов**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**ОАО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково Московской обл., Россия

Экспериментально измерены такие характеристики эпоксидных связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10, как энтальпия отверждения, теплопроводность, теплоемкость, плотность, скорость тепловыделения для различных скоростей нагрева, скорость потери массы. Измерения проведены на оборудовании NETZSCH. На основе экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии получены кинетические модели и кинетические параметры процесса отверждения связующих с помощью программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics 3.0. Полученные экспериментальные данные и кинетические модели могут быть использованы для трехмерного моделирования технологического процесса получения изделий из композиционных материалов на основе указанных связующих с целью оптимизации технологического процесса и повышения качества конечной продукции.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, кинетический анализ, кинетика процесса отверждения.

EXPERIMENTAL STUDY OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS THERMOCHEMICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND THEIR CURING PROCESS KINETICS

A.V. Kepman*, I.V. Makarenko*, V.L. Strakhov**

*Lomonosov Moscow state University, Moscow, Russia;

** JSC «Central Research Institute for Special Machinery», Khotkovo, Moscow distr., Russia

The EHD-MD and EDT-10 epoxy resins characteristics were experimentally measured: the enthalpy of curing, thermal conductivity, heat capacity, density, heat release rate for the different heating rates, mass loss rate. The measurements were performed with NETZSCH equipment. Kinetic models and kinetic parameters of the resins curing processes were obtained via NETZSCH Thermokinetics 3.0 software based on by differential scanning calorimetry data. The obtained experimental data and the kinetic models can be used for three-dimensional simulations of composite materials parts production in order to optimize the technological process and to improve the quality of the final products.

Keywords: polymer composite material, kinetic analysis, curing process kinetics

1. Введение

Качество современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) в значительной степени определяется технологическими режимами процессов тепло- и массопереноса при их производстве. Оптимизация технологических режимов термообработки отверждаемых изделий из ПКМ производится на основе результатов математического и компьютерного моделирования термохимических и теплофизических свойств материалов, а также процессов теплопереноса в изделии, сопровождающихся соответствующими физико-

химическими превращениями. Основным физико-химическим процессом, происходящим при получении углепластиков, органопластиков и изделий из них методом мокрой намотки, является процесс структурирования эпоксидных олигомеров. Этот процесс служит основой для создания ПКМ с необходимыми технологическими, прочностными и теплофизическими свойствами.

Процессы формирования трехмерных структур связующего ПКМ являются довольно сложными, так как зависят от целого ряда факторов: типа эпоксидного олигомера, вида и количества отверждающего агента и ускорителя, времени и температуры отверждения и других. В основе этих процессов лежит реакция функциональных групп эпоксидного олигомера с реакционноспособными группами других соединений.

Для получения количественной характеристики термохимических процессов в настоящей работе проведены исследования тепловых эффектов процесса полимеризации связующего, изменения массы, теплопроводности, теплоемкости и плотности образцов ПКМ при различных степенях полимеризации связующего. Анализ экспериментальных данных позволяет описать процесс отверждения связующих с помощью соответствующих кинетических моделей.

Программно-методическое обеспечение для проведения выбора оптимальных режимов термообработки композитных конструкций строится на основе математической модели процесса отверждения реальных деталей из ПКМ, включающей в себя уравнение сохранения энергии с учетом динамического тепловыделения в объеме композиционного материала, а также кинетическую модель процесса отверждения связующего ПКМ, описывающую скорость тепловыделения, сопровождающего этот экзотермический процесс.

Для постановки и решения краевой задачи необходимо экспериментальное определение параметров ПКМ, таких как теплофизические характеристики ПКМ, их изменение с ростом конверсии связующего при отверждении ПКМ. Выбор кинетической модели требует проведения кинетического и статистического анализа и определения как вида кинетической модели, так и кинетических параметров процесса отверждения.

Объектами исследования были:

- а) модифицированные эпоксидные связующие ЭХД-МД и ЭДТ-10;
- б) однонаправленные угле- и органопластики на указанных связующих.

Для решения поставленных задач применяется комплексный подход, основанный на сочетании экспериментальных исследований с применением уникального лабораторного оборудования известной фирмы NETZSCH и теоретических исследований с использованием последних достижений в области термохимии, теплофизики и математического моделирования.

Проведены испытания связующих и полимерных композиционных материалов на их основе с помощью следующих методов: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГ), измерение теплопроводности, теплоемкости и плотности.

2. Методики измерений

1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения тепловых эффектов процесса полимеризации связующего использовался дифференциальный сканирующий калориметр марки NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix®. Измерения выполнены в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 50-70 мл/мин. Масса навески образца составила 5-10 мг. Скорость нагрева от 2.5 до 10 К/мин. Измерения проведены в соответствии со стандартом ASTM D 3418-15.

2. Измерение потери массы связующих при отверждении

Измерение потери массы проводится с помощью прибора STA 449 F1 Jupiter® для синхронного термического анализа, сочетающего методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии в одном измерении. Измерения проводятся в динамической инертной атмосфере аргона. Масса навески составляет 5 – 7 мг.

3. Определение теплопроводности, теплоемкости связующих и полимерных композиционных материалов на их основе при различных степенях конверсии

Измерения теплоемкости и коэффициента теплопроводности связующих проведены методом лазерной

вспышки на оборудовании NETZSCH LFA 457 MicroFlash в соответствии со стандартом ASTM E-1461. Теплоемкость связующих в неотвержденном состоянии была определена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на оборудовании DSC 204 F1 Phoenix®.

Для проведения измерений соответствующих характеристик композиционных материалов были вырезаны образцы размерами 10x10 мм толщиной 2-3 мм. Измерения проведены при комнатной температуре в статической атмосфере воздуха. Были предоставлены образцы композита, отвержденного при различных максимальных температурах: 160 °С, 130 °С, 80 °С.

Отметим, что композиты с максимальной температурой отверждения 80 °С недостаточно отверждены и не обладают требуемыми механическими свойствами для проведения исследований методом лазерной вспышки. Поэтому исследования теплопроводящих свойств проведены для образцов композитов, отвержденных при максимальных температурах 160 °С, 130 °С.

Для связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10 проведено исследование теплопроводности и температуропроводности в зависимости от конверсии (степени отверждения).

Для неотвержденных связующих ($\beta = 0$) исследование проведено методами ДСК и LFA (метод лазерной вспышки). Подготовка проб была проведена следующим образом. Связующее в неотвержденном состоянии представляет собой вязкую жидкость. В специальную сапфировую кювету диаметром 12 мм, толщиной 1 мм для исследования жидких образцов помещалось связующее, кювета закрывалась сапфировой крышкой толщиной 1 мм. Использование такой кюветы позволяет обеспечить равномерную толщину образца и его плоскопараллельность, что является одним из определяющих факторов при проведении такого анализа.

Анализ проведен с помощью трехслойной модели, учитывающей распространение тепла в трех слоях материалов: нижний сапфировый слой (кювета), средний слой – связующее, верхний сапфировый слой (крышка кюветы). При таком анализе методом лазерной вспышки возможно определение только температуропроводности. Теплоемкость при этом определяют в отдельном эксперименте методом ДСК. Теплопроводность определяют как произведение теплоемкости, температуропроводности и плотности материала:

$$\lambda(T) = a(T) \rho(T) c(T),$$

где λ – теплопроводность, Вт/мК, a – температуропроводность, мм²/с, ρ – плотность, г/см³, c – теплоемкость, Дж/гК.

Для определения теплофизических свойств отвержденных связующих, пробоподготовка была проведена следующим образом. Связующие ЭДТ-10 и ЭХД-МД были отверждены в соответствии с технологическим режимом заказчика до максимальной температуры 130 °С. Степень отверждения была определена экспериментально для полученных образцов методом ДСК по площади пиков доотверждения.

4. Определение плотности связующих

Плотность связующих и ПКМ определяется методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Vibra NT. В качестве жидкости используется дистиллированная вода при температуре 22 °С.

Проводилось измерение плотности для 3 - 5 образцов массой 7-8 г, после чего рассчитывается среднее арифметическое значение. Неотвержденное связующее помещается в емкость известного объема, после чего взвешивается. Плотность рассчитывается как отношение массы образца к его объему.

Отверждение связующих проводится в соответствии с температурным режимом при максимальной температуре 160 °С.

3. Исследуемые материалы

Эпоксидные системы следующего состава:

а) для связующего ЭХД-МД:

- олигомер ЭХД/100 мг;

- отвердитель (изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид) и-МТГФА/86 мг;

- смола ДЭГ-1/90,5

Смола эпоксидная ДЭГ-1 – это пластификатор (продукт конденсации эпихлоргидрина с диэтиленгликолем, содержит не менее 26% эпоксидных групп), активный разбавитель, разработанный специально для пластифицирования эпоксидных смол. Смола ДЭГ-1 надежно смешивается с эпоксидной смолой без нагрева, делает смолу менее вязкой. Соотношение с основной смолой от 1 до 20% и более (обычно 5-10%).

- стабилизатор СО-3/0,5

В НИОХ СО РАН разработаны способы получения высокоэффективных, нетоксичных, неокрашивающих стабилизаторов полимеров на основе 2-трет.-бутилфенола и его производных: ТАБ, СО-3, Бензон-П, СО-4, Каликсарен.

Данные соединения предназначены для свето- и термостабилизации полипропилена, полиэтиленов высокого и низкого давления, полистиролов, АВС-пластиков, радиационно- или перекисно-сшитых полиэтиленов, эпоксидных смол, резин и др.

б) для связующего ЭДТ-10:

- олигомер ЭД-20 – 100 мг;

- ДЭГ-1 – 10 мг;

- отвердитель ТЭАТ-1 – 11 мг.

4. Составы и температурные режимы термообработки исследованных модельных вариантов ПКМ

Вариант 1 ПКМ – однонаправленный углепластик на основе углеродной нити УКН-М-6К и связующего ЭХД-МД.

Содержание связующего 27% масс.

Режимы термообработки:

а) режим №1:

- нагрев до температуры 80°C – (1,5±0,5) ч.;

- выдержка при температуре (80±5)°C – (2,5±0,5) ч.;

- охлаждение в течение не менее 2 ч;

б) режим №2:

- нагрев до температуры 80°C – (1,5±0,5) ч.;

- выдержка при температуре (80±5)°C – (2,5±0,5) ч.;

- нагрев до температуры 130°C – (1,5^{+0,5}) ч.;

- выдержка при температуре (130±5)°C – (3,5±0,5) ч.;

- охлаждение в течение не менее 2 ч;

в) режим №3:

- нагрев до температуры 80°C – (1,5±0,5) ч.;

- выдержка при температуре (80±5)°C – (2,5±0,5) ч.;

- нагрев до температуры 130°C – (1,5^{+0,5}) ч.;

- выдержка при температуре (130±5)°C – (3,5±0,5) ч.;

- нагрев до температуры 160°C – (0,5^{+0,25}) ч.;

- выдержка при температуре (160±5)°C – (4,5±0,5) ч.;

- охлаждение в течение не менее 2 ч.

Вариант 2 ПКМ – однонаправленный органопластик на основе нити РУСАР С 600 и связующего ЭХД-МД.

Содержание связующего 33% масс.

Режимы термообработки те же.

Вариант 3 ПКМ – однонаправленный органопластик на основе нити РУСАР С 600 и связующего ЭДТ-10.

Содержание связующего 31 % масс.

Режимы термообработки:

- нагрев до температуры до 100 °С – 0,5-1,0 ч;
- выдержка при температуре (100±5) °С – 1,0-1,5 ч;
- нагрев до температуры до 140 °С – 0,5-1,0 ч;
- выдержка при температуре (140±5) °С – 2,0-2,5 ч;
- нагрев до температуры до 160 °С – 0,5-1,0 ч;
- выдержка при температуре (160±5) °С – 5,0-5,5 ч.
- охлаждение до 60 °С – с закрытой крышкой не менее 1,5 ч, далее свободное.

Рассмотрим составы и температурные режимы термообработки исследованных связующих. Связующие ЭХД-МД и ЭДТ-10 были исследованы без проведения отверждения ($\beta = 0$) и после проведения отверждения по следующему режиму:

- нагрев до температуры 80 °С – (1,5±0,5) ч.;
- выдержка при температуре (80±5) °С – (2,5±0,5) ч.;
- нагрев до температуры 130 °С – (1,5±0,5) ч.;
- выдержка при температуре (130±5) °С – (3,5±0,5) ч.;
- нагрев до температуры 160 °С – (0,5±0,25) ч.;
- выдержка при температуре (160±5) °С – (4,5±0,5) ч.;
- охлаждение в течение не менее 2 ч.

5. Результаты экспериментальных исследований

1. Тепловые эффекты процесса полимеризации связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10

Для связующего ЭХД-МД кривые ДСК имеют один пик (рисунок 1), в то время как для связующего ЭДТ-10 процесс отверждения более сложен – кривые ДСК могут иметь не менее 5 пиков (рисунок 2).

Было проанализировано возможное влияние скорости нагрева на величину тепловыделения при отверждении связующих. Для этого были измерены ДСК кривые при различных скоростях нагрева 2.5 К/мин, 5 К/

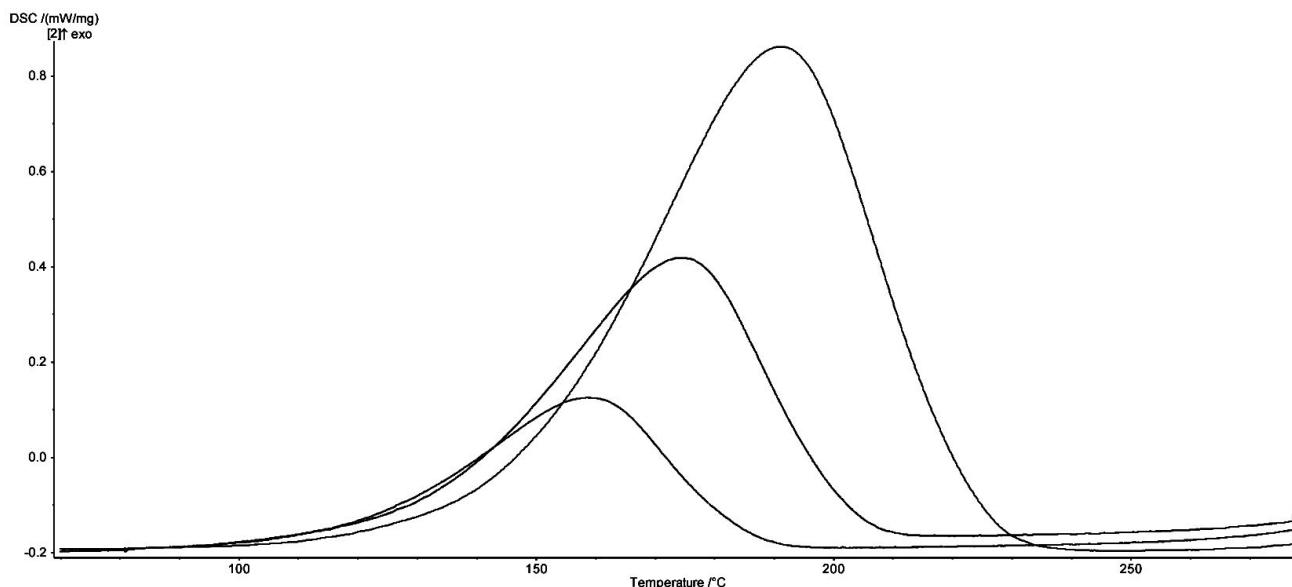


Рис. 1. ДСК кривые процесса отверждения связующего ЭХД-МД. Скорости нагрева: 10 К/мин (зеленая кривая), 5 К/мин (синяя кривая), 2.5 К/мин (красная кривая).

Fig. 1. DSC curves of EHD-MD resin curing process. Heating rates of 10 K/min (green curve), 5 K/min (blue curve), 2.5 K/min (red curve).

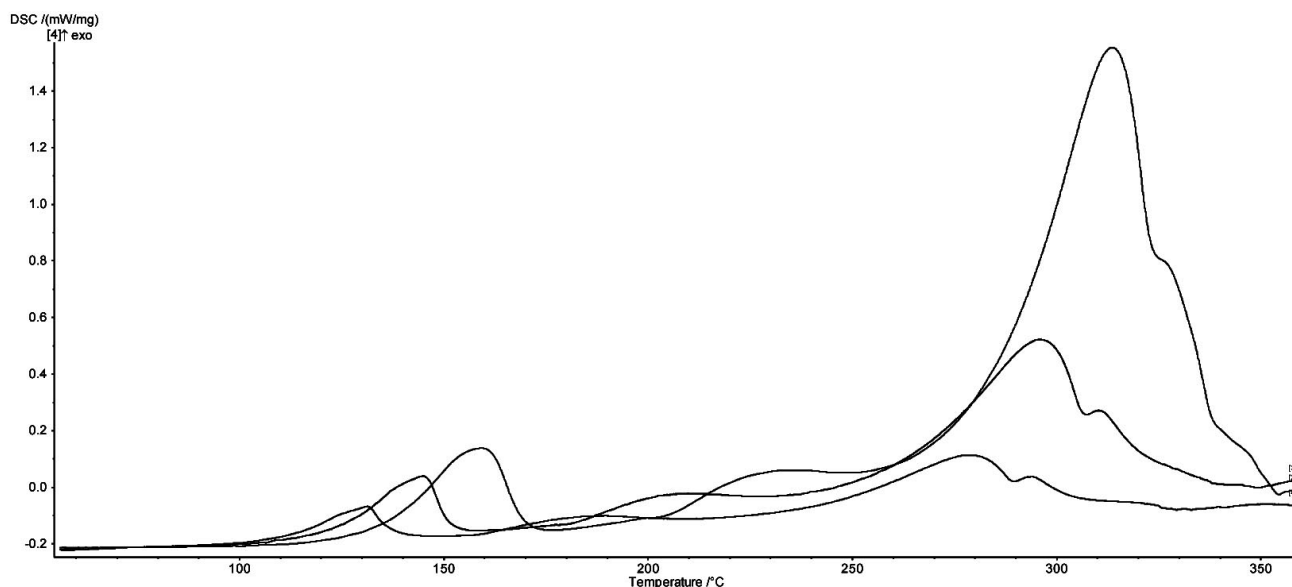


Рис. 2. ДСК кривые процесса отверждения связующего ЭДТ-10. Скорости нагрева: 10 К/мин (зеленая кривая), 5 К/мин (синяя кривая), 2.5 К/мин (красная кривая)

Fig. 2. DSC curves of EDT-10 resin curing process. Heating rates of 10 K/min (green curve), 5 K/min (blue curve), 2.5 K/min (red curve)

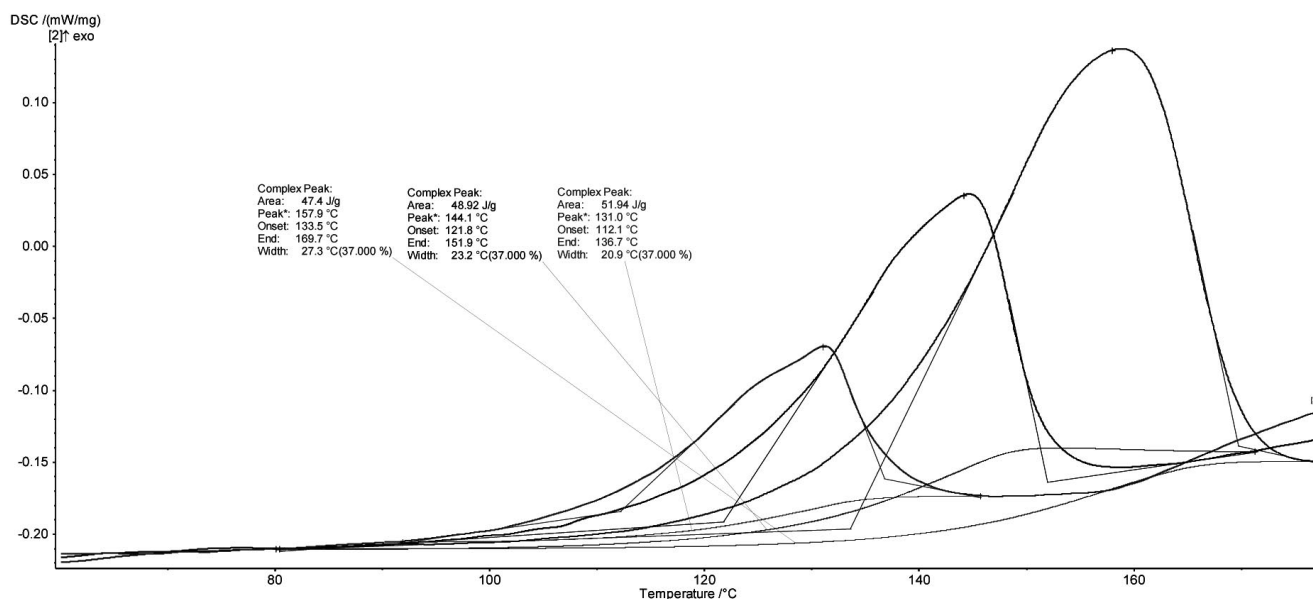


Рис. 3. ДСК кривые процесса отверждения связующего ЭДТ-10 для разных скоростей нагрева: 10 К/мин – зеленая кривая, 5 К/мин – синяя кривая, 2.5 К/мин – красная кривая

Fig. 3. DSC curves of EDT-10 resin curing process. Heating rates of 10 K/min (green curve), 5 K/min (blue curve), 2.5 K/min (red curve)

мин, 10 К/мин для каждого из связующих. ДСК кривые показаны на рисунках 3, 4. Результаты обработки ДСК-кривых сведены в таблицу 1, в которой приведены значения экзотермических тепловых эффектов

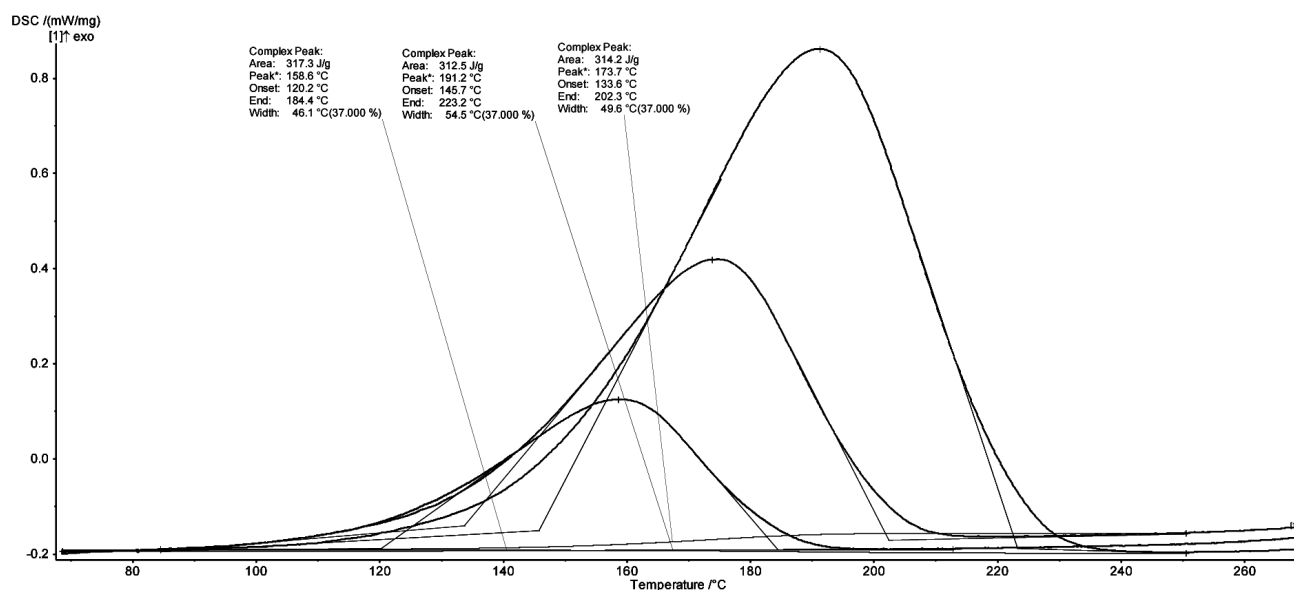


Рис. 4. ДСК кривые процесса отверждения связующего ЭХД-МД для разных скоростей нагрева: 10 К/мин – синяя кривая, 5 К/мин – красная кривая, 2,5 К/мин – зеленая кривая
Fig. 4. DSC curves of EHD-MD resin curing process. Heating rates of 10 K/min (green curve), 5 K/min (red curve), 2.5 K/min (blue curve)

Таблица 1

Энтальпия процесса отверждения связующих ЭХД- МД и ЭДТ-10

Материал	Значение энтальпии (кДж/кг) при скорости нагрева (К/мин)			Среднее значение, кДж/кг	Стандартное отклонение, кДж/кг
	2.5	5	10		
ЭХД- МД	314.2	312.5	317.3	314.7	2.0
ЭДТ-10	51.9	48.9	47.4	49.4	1.9

процесса полимеризации исследуемых олигомеров при различных скоростях нагрева.

Статистический анализ результатов показал, что стандартное отклонение полученных данных не превышает систематической погрешности метода измерения. Действительно, погрешность метода составляет 3-4%, отношение стандартного отклонения к средней величине энтальпии составляет 0.6% для связующего ЭХД-МД и 3.8% для связующего ЭДТ-10.

Это позволяет сделать вывод о том, что величина тепловыделения при отверждении связующих ЭДТ-10 и ЭХД-МД при разных скоростях нагрева не меняется.

2. Изменение массы связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10 в процессе отверждения

На рисунках 5, 6 приведены кривые ДСК и кривые потери массы.

Видно, что в температурном диапазоне, соответствующем пику отверждения связующих, наблюдается незначительная потеря массы: 2% для связующего ЭДТ-10 и 5.85% для связующего ЭХД-МД.

Вместе с тем, в более широком температурном диапазоне начинаются процессы деструкции, что подтверждают кривые потери массы. Резкая потеря массы (более 15-20% и выше) свидетельствует о начале процессов термического разложения. Это позволяет рассматривать для дальнейшего анализа кинетики процессов отверждения только первые пики на ДСК кривых.

3. Теплопроводность, теплоемкость связующих ЭХД-МД, ЭДТ-10 и полимерных композиционных материалов на их основе

Результаты измерений теплоемкости и коэффициента теплопроводности связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10

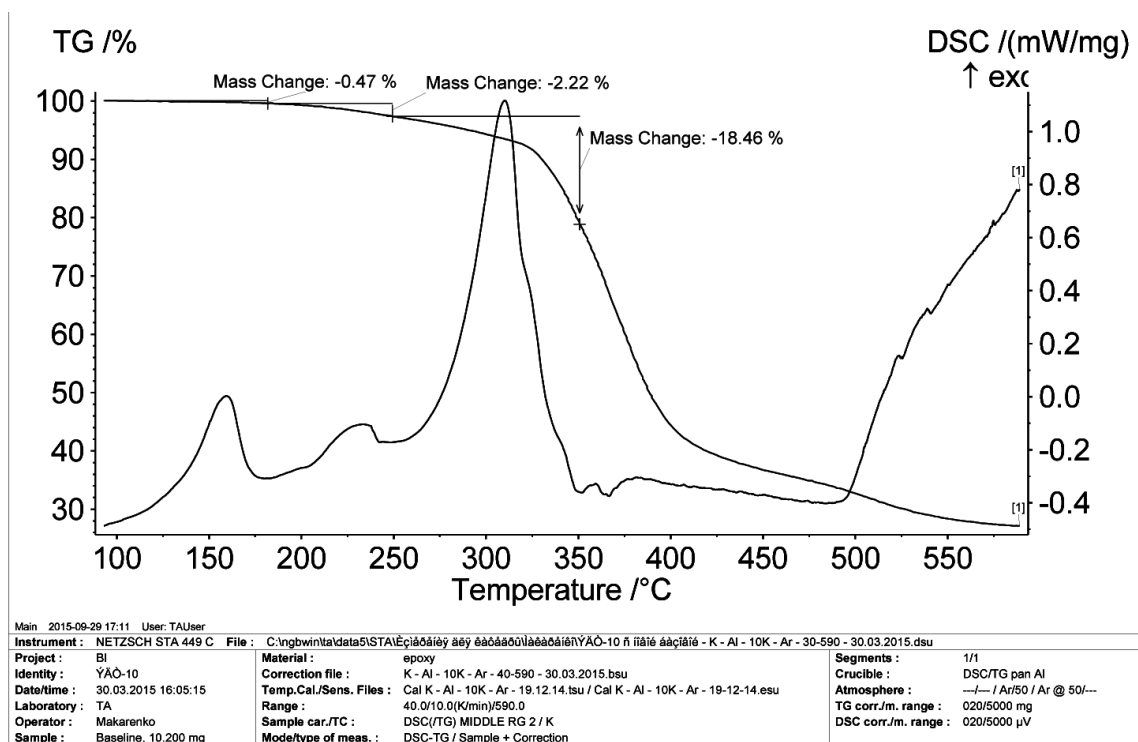


Рис. 5. Синхронный термический анализ (ДСК, ТГА) для связующего ЭДТ-10. Синяя кривая – ДСК, зеленая кривая – ТГ
Fig. 5. Simultaneous thermal analysis (DSC, TGA) for EDT-10 resin. Blue curve – DSC, green curve – TG

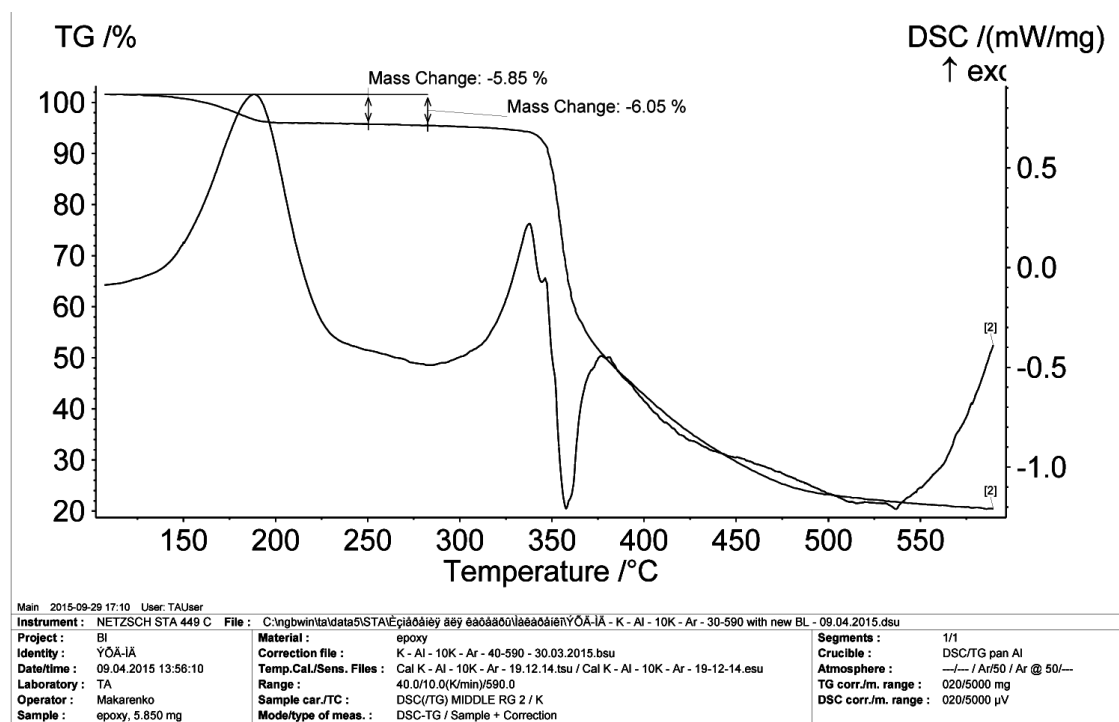


Рис. 6. Синхронный термический анализ (ДСК, ТГА) для связующего ЭХД-МД. Синяя кривая – ДСК, зеленая кривая – ТГ
Fig. 6. Simultaneous thermal analysis (DSC, TGA) for EHD-MD resin. Blue curve – DSC, green curve – TG

Таблица 2

Теплоемкость и коэффициент теплопроводности связующего ЭХД-МД при температуре 30 °С в неотвержденном и отвержденном состоянии

Материал	Теплоемкость, Дж/гК	Теплопроводность, Вт/мК
Неотвержденное связующее (в = 0%)	1.7 ± 0.1	0.08 ± 0.03
Отвержденное связующее (в = 100%)	1.1 ± 0.2	0.13 ± 0.03

Таблица 3

Теплоемкость и коэффициент теплопроводности связующего ЭДТ-10 при температуре 30 °С в неотвержденном и отвержденном состоянии

Материал	Теплоемкость, Дж/гК	Теплопроводность, Вт/мК
Неотвержденное связующее (в = 0%)	1.8 ± 0.1	0.12 ± 0.04
Отвержденное связующее (в = 100%)	1.3 ± 0.2	0.20 ± 0.04

приведены в таблицах 2, 3. Для отвержденных связующих степень отверждения (конверсия) составила 96% для связующего ЭХД-МД и 93% для связующего ЭДТ-10. Степень отверждения была определена методом ДСК по пику доотверждения.

Видно, что при отверждении связующих происходит снижение их теплоемкости на 43% для связующего ЭХД-МД и на 32% для связующего ЭДТ-10. При этом коэффициент теплопроводности связующих увеличивается на 48% (ЭХД-МД) и 50% (ЭДТ-10). Такой результат является типичным для эпоксидных связующих и связан с уменьшением количества степеней свободы при отверждении и сшивке молекул связующего, что приводит к снижению теплоемкости материала.

Результаты аналогичных измерений для ПКМ показывают следующее.

Теплоемкость композиционного материала на основе связующего ЭХД-МД, армированного углеродным волокном, отвержденного при максимальной температуре 160 °С, составила 1.26 ± 0.07 Дж/гК. Теплоемкость этого композита, отвержденного при максимальной температуре 130 °С, составила 1.27 ± 0.26 Дж/гК.

Коэффициенты теплопроводности композиционного материала на основе связующего ЭХД-МД, армированного углеродным волокном, приведены в таблицах 4, 5. Показаны коэффициенты теплопроводности в

Таблица 4

Коэффициенты теплопроводности композиционного материала в различных направлениях. Композит отвержден при максимальной температуре 160 °С (β = 100%)

Направление	Теплопроводность, Вт/мК
Вдоль волокна	10.3 ± 0.7
В плоскости композита перпендикулярно волокну	0.97 ± 0.07
Перпендикулярно плоскости композита	1.14 ± 0.08

Таблица 5

Коэффициенты теплопроводности композиционного материала в различных направлениях. Композит отвержден при максимальной температуре 130 °С (β = 96%)

Направление	Теплопроводность, Вт/мК
Вдоль волокна	7 ± 1
В плоскости композита перпендикулярно волокну	0.6 ± 0.1
Перпендикулярно плоскости композита	0.5 ± 0.1

трех направлениях для композиционных материалов, отвержденных при различных температурах и имеющих разную конверсию связующего. Отверждение композиционных материалов проведено при максимальных температурах 160 °С и 130 °С.

Теплоемкости ПКМ с различной степенью конверсии связующего (96% и 100%) совпадают в пределах погрешностей эксперимента. Это вызвано, во-первых, небольшой разницей в степени конверсии, когда для обоих ПКМ процесс отверждения практически завершен, а также тем, что в состав ПКМ входит большое количество (до 70%) углеродного волокна, теплоемкость которого не меняется при отверждении ПКМ.

Наблюдается рост теплопроводности с ростом степени конверсии ПКМ: теплопроводность в различных направлениях увеличилась на 30-55%.

Теплопроводность ПКМ отличается в трех направлениях, что вызвано анизотропией материала. В направлении волокна теплопроводность на порядок выше, чем в перпендикулярных направлениях, в которых теплопроводность совпадает в пределах погрешности эксперимента. Это вызвано большой разницей в теплопроводности углеродного волокна и эпоксидного связующего. В направлении вдоль волокна определяющим становится высокая теплопроводность углеродных волокон, в перпендикулярных направлениях лимитирующей является невысокая теплопроводность связующих.

5. Плотность связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10 при различной степени конверсии

Результаты измерения плотности связующих приведены в таблицах 6-7. Результаты измерения плотно-

Таблица 6

Плотность связующего ЭДТ-10 при температуре 30 °С в неотвержденном ($\beta = 0\%$) и отвержденном ($\beta = 100\%$) состоянии

	Плотность, г/см ³
Неотвержденное связующее	1.19 ± 0.02
Отвержденное связующее	1.20 ± 0.02

Таблица 7

Плотность связующего ЭХД-МД при температуре 30 °С в неотвержденном ($\beta = 0\%$) и отвержденном ($\beta = 100\%$) состоянии

	Плотность, г/см ³
Неотвержденное связующее	1.25 ± 0.02
Отвержденное связующее	1.25 ± 0.02

Таблица 8

Плотность композиционного материала на основе связующего ЭХД-МД, армированного углеродным волокном, при температуре 22 °С в неотвержденном и отвержденном состоянии

	Плотность, г/см ³
Недоотвержденный композит (95%)	1.38 ± 0.02
Отвержденный композит (100%)	1.58 ± 0.02

сти ПКМ приведены в таблице 8.

Для связующих ЭДТ-10 и ЭХД-МД изменения плотности при отверждении связующих зафиксировано не было. Различие в значении плотности в пределах 13% для композиционного материала может быть вызвано неоднородностью свойств по объему.

Полученные результаты использованы при создании статистически достоверных кинетических моделей процесса полимеризации связующего в составе ПКМ и при разработке математической модели тер-

мохимических процессов, происходящих при получении углепластика и органопластика.

6. Создание статистически достоверной кинетической модели процесса полимеризации связующего в составе ПКМ

Создание статистически достоверных кинетических моделей процесса полимеризации связующего в составе ПКМ проводилось по методике, описанной в работе [1], с использованием программного комплекса NETZSCH Thermokinetics 3.0.

Исходными данными для построения статистически достоверных кинетических моделей процесса полимеризации связующего являются ДСК-кривые процесса, полученные при трех различных скоростях нагрева, а именно 2.5 К/мин, 5 К/мин, 10 К/мин.

На этой основе ДСК кривые описываются с помощью уравнения Аррениуса:

$$-\frac{d\beta}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta), \quad (1)$$

где β – конверсия (степень отверждения), A (предэкспоненциальный множитель) и E (энергия активации) – кинетические параметры.

Неизотермический кинетический анализ позволяет по экспериментальным данным термоаналитического эксперимента (ТА) определить как кинетические параметры, так и кинетическую модель, т.е. вид функции $f(\beta)$.

Решение обратной кинетической задачи проводится с использованием безаприорных методов.

Безаприорные методы (метод Фридмана [2], Озавы-Флинн-Уолла [3], метод по стандарту ASTM E698) применяются в случае неизотермического кинетического анализа, когда проводится серия измерений при различных скоростях нагрева. Безаприорные методы позволяют определить кинетические параметры (энергию активации и предэкспоненциальный множитель) без уточнения конкретной кинетической модели. Полученные этими методами аррениусовские параметры используются как начальные приближения при решении прямой кинетической задачи. Это решение позволяет найти вид функции, аппроксимирующей экспериментальные данные, и уточнить величины аррениусовских параметров.

Для дифференциальных измерений (ДСК, ДТА, масс-спектрометрия) степень превращения рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$\beta_j = \frac{\int_{t_s}^{t_i} [S(t) - B(t)] dt}{\int_{t_s}^{t_f} [S(t) - B(t)] dt}, \quad (2)$$

где $S(t)$ – сигнал в момент времени t , $B(t)$ – базовая линия в момент времени t .

Таким образом, программное обеспечение NETZSCH Thermokinetics 3.0 позволяет рассчитать оба аррениусовских параметра – энергию активации и логарифм предэкспоненциального множителя. Далее найденные значения аррениусовских параметров используются в качестве нулевого приближения при решении прямой кинетической задачи.

Решение прямой кинетической задачи осуществляется методами линейного метода наименьших квадратов (МНК) для одностадийных процессов, либо нелинейного МНК для многостадийных процессов.

Статистический анализ ДСК кривых показал, что наилучшее описание экспериментальных данных достигается с помощью уравнения Праута-Томпкинса n -го порядка с автокатализом (Prout-Tompkin equation) [5], имеющего вид:

$$-\frac{d\beta}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\beta)^n \beta^a, \quad (3)$$

Входящие в уравнение (2) кинетические параметры для исследованных связующих сведены в таблицу 9. Коэффициент корреляции составляет 0.997.

Скорость тепловыделения при полимеризации связующего может быть рассчитана на основе кинети-

Таблица 9

Значения кинетических параметров процесса полимеризации исследованных связующих

Материал	Энергия активации E , Дж/кмоль	Предэкспоненциальный множитель, $\log A$	Порядок реакции, n	Коэффициент a
ЭХД-МД	65 000±200	4,7 ± 0,5	0,95 ± 0,03	0,31 ± 0,02
ЭДТ-10	62 400±800	4,7 ± 0,8	0,56 ± 0,04	0,54 ± 0,02

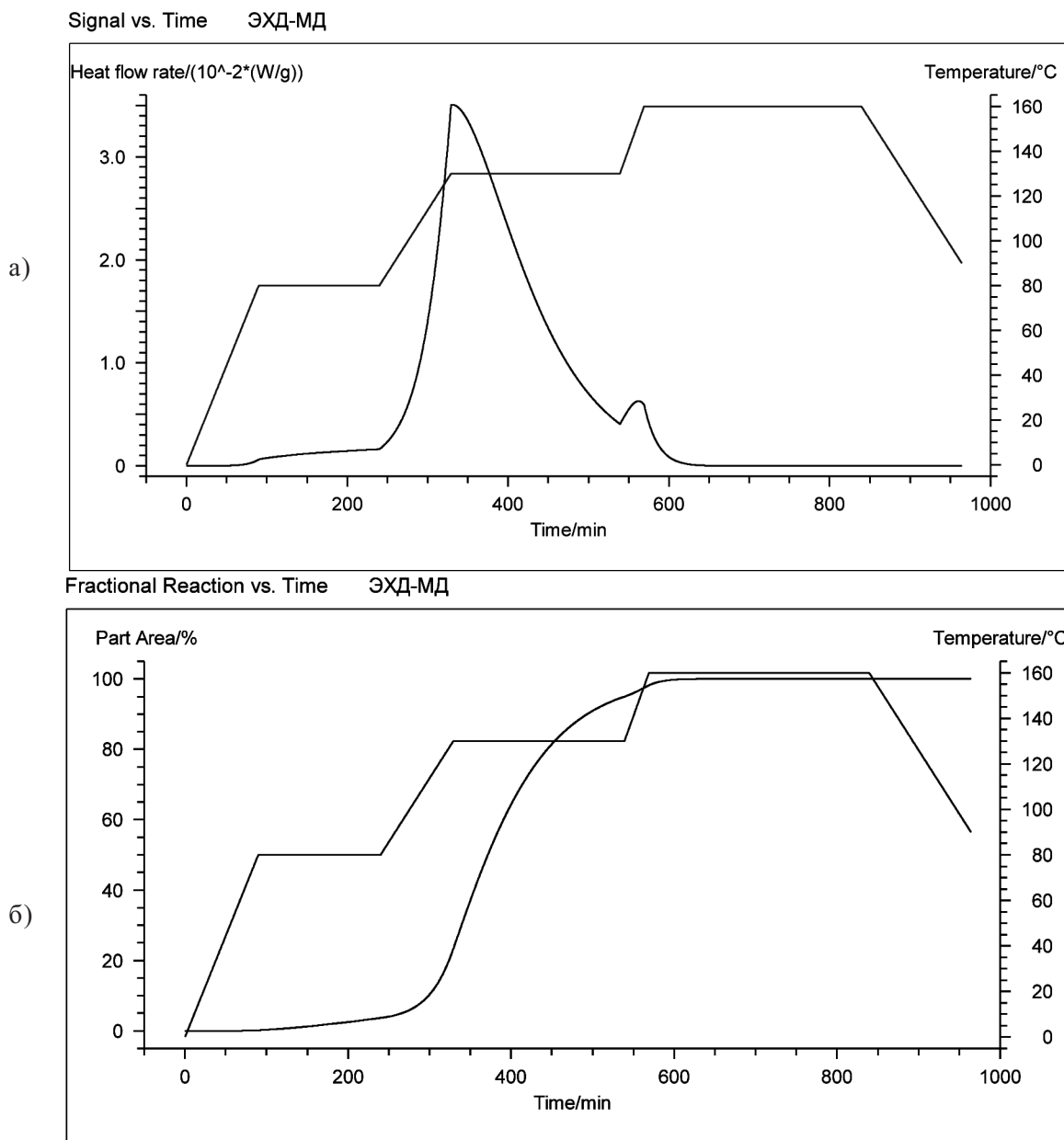


Рис. 7 – Результаты моделирования кинетики полимеризации для точечного образца связующего ЭХД-МД. Скорость тепловыделения (а) и степень полимеризации (б) в зависимости от времени (синяя кривая) для заданной температурной программы (красная кривая).

Fig. 7. The results of the polymerization kinetics simulation for spot sample of EHD-MD resin. Heat release rate (a) and the degree of polymerization (b) versus time (blue) to a predetermined temperature program (red curve).

ческой модели этого процесса. В качестве примера на рисунке 7 приведены результаты моделирования сигнала ДСК для точечного образца связующего ЭХД-МД. Скорость тепловыделения в зависимости от времени (синяя кривая) для заданной температурной программы (красная кривая). Процессы теплопередачи и теплопроводности в модели не учитывались.

7. Заключение

В результате проведенных комплексных экспериментальных исследований термохимических и теплофизических свойств однонаправленных ПКМ определены:

- а) тепловые эффекты процесса полимеризации связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10;
- б) изменение массы в процессе отверждения углепластиков на основе указанных связующих;
- в) теплопроводность, теплоемкость, плотность связующих ЭХД-МД, ЭДТ-10 и полимерных композиционных материалов на их основе в зависимости от степени полимеризации связующего.

С использованием программного комплекса NETZSCH Thermokinetics 3.0 разработаны статистически достоверные кинетические модели процесса полимеризации связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10 в составе исследуемых ПКМ.

Результаты проведенных экспериментальных исследований комплекса термохимических, теплофизических свойств и кинетики процесса отверждения типичных полимерных композиционных материалов могут быть использованы при проведении оптимизации технологических режимов термообработки изделий из ПКМ. Примеры применения комплекса экспериментальных данных по свойствам полимерных связующих для математического моделирования технологических процессов описаны в работах [6-10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по договору №02.G25.31.0114 в рамках выполнения комплексного проекта по постановлению Правительства №218 (шифр 2014-218-05-8228).

Библиографический список

1. I.V. Arkhangel'skii, A.V. Dunaev, I.V. Makarenko, N.A. Tikhonov, S.S. Belyaev and A.V. Tarasov, *Non-Isothermal Kinetic Methods. Workbook and Laboratory Manual*. Max Planck Research Library for the History and Development of Knowledge. Berlin, Germany. 2013 (ISBN 978-3-8442-4693-3)
2. H.L.Friedman, *J. Polymer Lett.*, 4 (1966) 323.
3. T.Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 38 (1965) 1881.
4. R.A. Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh: Oliver & Boyd (1925).
5. S. Cheng, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, «Volume 3 - Applications to Polymers and Plastics», pp. 331-332. Netherlands, Elsevier (2002).
6. А.Е. Ушаков, Ю.Г. Кленин, Т.Г. Сори́на, А.Х. Хайретдинов, А.А. Сафонов. Мостовые конструкции из композитов, *Композиты и Наноструктуры*, 2009, №3, С. 25 - 37.
7. А.А. Сафонов, Математическое описание процесса полимеризации при пултрузионной вытяжке, *Проблемы машиностроения и автоматизации*, 2005, №2, С. 103 106.
8. А.А. Сафонов, Оптимизация режимов пултрузионного процесса вытяжки цилиндрических стержней. *Проблемы машиностроения и автоматизации*, 2007, №2, С. 124 128.
9. А.А. Сафонов, А.Ю. Константинов, И.В. Сергеичев, Ф.К. Антонов, А.Е. Ушаков, Моделирование технологических деформаций конструкционных элементов из композитных материалов, *Проблемы машиностроения и надежности машин*, 2014, №1, С. 46 52.
10. Б.А. Щеглов, А.А. Сафонов, Теоретические основы и прикладные задачи технологии композитов. М.: ЛЕНАНД, ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА URSS, 2015. 112 с.

References

1. I.V. Arkhangel'skii, A.V. Dunaev, I.V. Makarenko, N.A. Tikhonov, S.S. Belyaev and A.V. Tarasov. *Non-Isothermal Kinetic Methods. Workbook and Laboratory Manual*. Max Planck Research Library for the History and

Development of Knowledge. Berlin, Germany. 2013 (ISBN 978-3-8442-4693-3)

2. H.L.Friedman, *J. Polymer Lett.*, 4 (1966) 323.
3. T.Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 38 (1965) 1881.
4. R.A. Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh: Oliver & Boyd (1925).
5. S. Cheng, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, «Volume 3 - Applications to Polymers and Plastics», pp. 331-332. Netherlands, Elsevier (2002).
6. Ushakov A.E., Klenin Y.G., Sorina T.G., Khayretdinov A.Kh., Safonov A.A. Bridge structures made of composites. *Kompozity i Nanostruktury - Composites and nanostructures*, 2009, no. 3, pp. 25-37.(in Russian)
7. Safonov A.A. Mathematical formulation of resin polymerization in pultrusion. *Problemy mashinostroeniya i avtomatizacii - Engineering & Automation Problems*, 2005, no.2, pp. 103-106. (in Russian)
8. Safonov A.A. Optimization of the pultrusion process of the cylindrical rods. *Engineering & Automation Problems - Engineering & Automation Problems*, 2007, no. 2, pp. 124-128.
9. Safonov A.A., Konstantinov A.Yu., Sergeichev I.V., Antonov F.K., Ushakov A.E. Modeling of technological deformation of structural elements of composite materials. *Problemy mashinostroeniya i nadezhnosti mashin - Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2014, no. 1, pp. 46-52. (in Russian)
10. Scheglov B.A., Safonov A.A. *Teoreticheskie osnovy i prikladnie zadachi tekhnologii kompozitov* [Theoretical foundations and applied problems of composite technologies]. Moscow, Lenand, 2015. 112 p. (in Russian)

Сведения об авторах

А.В. Кепман: канд. хим. наук, зав. лабораторией химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия, alexkep@inunit.ru;

И.В.Макаренко¹: канд. физ. мат. наук, старший научный сотрудник Института новых углеродных материалов и технологий, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия, makarenkoirina@gmail.com, тел. 8-916-390-64-17;

В.Л.Страхов: д-р техн. наук, профессор, ОАО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково Московской обл., Россия, strakhovvl@gmail.com ;

¹ Контактное лицо