

УДК 536.2.08: 678.8

Моделирование теплофизических характеристик полимерных композитов в процессе отверждения

О.С. Дмитриев¹, А.А. Барсуков¹, Д.Я. Баринов²

¹*Тамбовский государственный технический университет*

²*Всероссийский институт авиационных материалов,
НИЦ «Курчатовский институт», Москва*

E-mail: oleg.s.dmitriev@mail.ru

Показана актуальность построения моделей теплофизических характеристик полимерных композиционных материалов в процессе отверждения. Приведена математическая модель горячего отверждения полимерных композитов на основе термореактивного связующего в пресс-форме. На основе экспериментальных температурных зависимостей теплофизических характеристик, измеренных при разных условиях, получены моделирующие зависимости объемной теплоемкости и теплопроводности волокнистых, тканевых и гранулированных полимерных композитов от степени отверждения и содержания связующего в процессе отверждения, отличительной особенностью которых является замена в модели свойств пористого наполнителя на свойства отверженного связующего. Приведены результаты экспериментов и расчетов. Предложенные модели теплофизических характеристик позволяют повысить точность моделирования процесса и расчета оптимальных температурно-временных режимов отверждения.

Ключевые слова: математическая модель, полимерные композиты, теплофизические характеристики, термореактивное связующее, степень отверждения, содержание связующего.

Введение

С каждым годом полимерные композиты (ПК) все более широко используются в различных сферах науки и техники. Полимерные композиты на основе эпоксидных, фенолформальдегидных, кремнийорганических связующих, наполненные стеклянными, органическими и углеродными волокнами, обладают сочетанием уникальных свойств, отсутствующих у природных и традиционных конструкционных материалов. Их применяют в электро- и радиотехнике, судостроении, химической промышленности, автомобильной, железнодорожной технике и многих других областях [1, 2]. Особое место ПК занимают в авиационной и космической технике. Они позволяют повысить эффективность летательных аппаратов за счет значительного уменьшения массы несущей конструкции, повышения прочностных характеристик планера, уменьшения стоимости производства и эксплуатации. В связи с этим актуальной задачей становится достижение максимальных показателей физико-механических свойств и качества изделий из ПК,

которое закладывается на этапе производства и определяется температурным режимом их получения.

Определение режима отверждения предполагает нахождение таких технологических параметров процесса, которые позволяют получить оптимальное сочетание свойств готовых ПК и стоимостных затрат на производство продукции. Эмпирический выбор режима отверждения основан на многочисленных длительных экспериментах по отверждению образцовых изделий и последующих механических испытаниях. Поэтому перспективным подходом является математическое моделирование, идентификация параметров модели и решение на их основе задачи оптимизации по нахождению температурно-временного режима отверждения [3–9].

Математическая модель процесса отверждения полимерных композитов

При производстве полимерных композитов основными взаимосвязанными химико-технологическими процессами являются: теплоперенос, массоперенос и химическое превращение (в зависимости от перерабатываемых материалов — это отвержение, вулканизация, полимеризация и др.). Указанные процессы описываются системой соответствующих дифференциальных уравнений тепломассопереноса, химической кинетики и реологии состояния среды. В результате получаем математическую модель, адекватную используемой технологии производства изделия из полимерных композитов [3–9].

Наибольшее распространение при производстве изделий из ПК получили технологии вакуумного автоклавного формования в составе технологического пакета, горячего прессования в открытой, полуоткрытой и закрытой пресс-формах и автоклавного отверждения намотанных изделий. Причем во всех этих процессах происходит теплоперенос теплопроводностью или конвекцией и массоперенос связующего между слоями препрета (армирующего наполнителя, предварительно пропитанного неотвержденным связующим — *preliminary impregnated*), или между слоями технологического пакета под давлением. В результате изменяются температура изделия и соотношение содержания связующего и наполнителя, и все это происходит при протекании химической реакции и изменении степени отверждения [10–12]. Указанные явления влияют на свойства материала, которые являются параметрами модели.

К числу основных параметров математической модели процесса отверждения полимерных композитов относятся теплофизические характеристики (ТФХ), т.е. объемная теплоемкость $C(T, \beta, \gamma)$ и теплопроводность $\lambda(T, \beta, \gamma)$ в процессе отверждения, полный тепловой эффект реакции отверждения $Q_{\text{п}}$, кинетические характеристики, т.е. энергия активации процесса отверждения $E(\beta)$, кинетическая функция $\varphi(\beta)$, учитывающая скорость и порядок химической реакции, а в случае интенсивного массопереноса связующего между слоями препрета или пакета — также и реологические характеристики, т.е. энергия активации вязкого течения E_{μ} и эффективная вязкость связующего $\tilde{\mu}(\beta)$. Перечисленные характеристики полимерных композитов зависят от температуры T , степени отверждения β и объемного содержания связующего в отверждающемся композите γ или коэффициента наполнения $\gamma_{\text{пп}} = 1 - \gamma$, которые подлежат экспериментальному определению [8–15].

Кроме того, теплофизические характеристики, в частности, теплопроводность, существенно зависят от типа и метода укладки армирующего наполнителя, а при армировании волокнами и тканями возникает анизотропия теплопроводности. В этом случае

теплопроводность λ полимерного композита преобразуется в тензор теплопроводности Λ [16, 17]:

$$\Lambda \equiv \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ \lambda_{zx} & \lambda_{zy} & \lambda_{zz} \end{pmatrix},$$

где λ_{xx} — трансверсальный компонент тензора теплопроводности, который определяет теплоперенос поперек волокон или нитей ткани наполнителя, λ_{yy} , λ_{zz} — продольные компоненты тензора теплопроводности, которые определяют теплоперенос вдоль волокон или нитей ткани, $\lambda_{xy} = \lambda_{yx}$, $\lambda_{xz} = \lambda_{zx}$, $\lambda_{yz} = \lambda_{zy}$ — внедиагональные компоненты тензора теплопроводности, которые, как правило, намного меньше диагональных, и их можно не учитывать [5, 16, 17]. Следует заметить, что это справедливо для композитов с перекрестной укладкой волокна или тканым наполнителем. В случае однонаправленной укладки волокна образуются два трансверсальных компонента тензора теплопроводности.

Для ориентированно армированных ПК трансверсальная теплопроводность в перпендикулярном к волокнам направлении λ_{xx} в несколько раз меньше, чем теплопроводность в продольном направлении λ_{yy} , λ_{zz} [16]. Так, например, в работе [5] авторы приводят следующие данные для углепластика с перекрестной укладкой волокон: $\lambda_{xx} = 0,53 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, λ_{yy} , $\lambda_{zz} = 8,1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Если учесть, что армирующие волокна в ПК укладываются в направлении наибольших механических напряжений, которые действуют по его длине и ширине, а теплоперенос происходит по толщине изделия, т.е. перпендикулярно ориентации армирующих волокон или нитей ткани, то следует учитывать только трансверсальный компонент тензора теплопроводности λ_{xx} . В этом случае отверждаемое изделие будет соответствовать модели полубесконечной пластины и для ее математического описания правомерно использовать уравнения тепломассопереноса в одномерной постановке [3, 5, 7, 12]. При описании процесса изготовления сложных профильных изделий из ПК применяют модели в двух- или трехмерной постановке с учетом продольной составляющей теплопроводности λ_{yy} [4, 6, 8, 18]. Этому способствует развитие и использование методов конечных элементов и генетических алгоритмов для оптимизации режимов отверждения ПК [6, 8, 18].

При горячем прессовании в перерабатываемом термореактивном материале в основном протекают процессы тепломассопереноса и химической кинетики отверждения. Математическая модель процесса отверждения профильных композитных изделий в закрытой с двух сторон пресс-форме с учетом течения связующего между слоями препрега представляет собой систему дифференциальных уравнений [9]:

— уравнение тепломассопереноса:

$$C \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \gamma w_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \gamma Q_{\Pi} \frac{\partial \beta}{\partial t}, \quad (1)$$

$$T \equiv T(x, y, t), \quad 0 < x < L(t), \quad 0 < y < Y, \quad 0 < t \leq t_k,$$

$$C \equiv C(T, \beta, \gamma), \quad \lambda \equiv \lambda(T, \beta, \gamma), \quad w_y \equiv w_y(t)$$

с краевыми условиями

$$T(x, y, 0) = f(x, y), \quad 0 \leq x \leq L(0), \quad 0 \leq y \leq Y, \quad (2)$$

$$T(x, y, t)|_{x=0} = T_M(t), \quad T(x, y, t)|_{x=L(t)} = T_{\Pi}(t), \quad 0 < t \leq t_K, \quad (3)$$

$$-\lambda_{yy}(T, \beta, \gamma) \frac{\partial T}{\partial y}|_{y=0} = \alpha [T_B - T(x, 0, t)], \quad 0 < t \leq t_K,$$

$$-\lambda_{yy}(T, \beta, \gamma) \frac{\partial T}{\partial y}|_{y=Y} = \alpha [T_B - T(x, Y, t)], \quad 0 < t \leq t_K$$

и управлением

$$U_M(t) = T_M(t), \quad U_{\Pi}(t) = T_{\Pi}(t), \quad 0 < t \leq t_K;$$

— уравнение химической кинетики процесса отверждения:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \begin{cases} \varphi(\beta) \cdot \exp\left(\frac{-E(\beta)}{R \cdot T}\right), & \beta < 1, \\ 0, & \beta = 1, \end{cases} \quad (4)$$

$$\beta \equiv \beta(x, y, t), \quad 0 \leq x \leq L(t), \quad 0 \leq y \leq Y, \quad 0 < t \leq t_K,$$

$$\beta(x, y, 0) = \beta_0(x, y), \quad 0 \leq x \leq L(0), \quad 0 \leq y \leq Y; \quad (5)$$

— уравнения течения связующего под давлением (выдавливания) и уплотнения композита:

$$\frac{dh_i(t)}{dt} = -16 \frac{h_i^3(t)}{B\mu_i(t)} \frac{F}{Y^3 Z}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad 0 < t \leq t_K, \quad (6)$$

$$h(0) = \frac{L(0) \cdot (\gamma_H - \gamma_K)}{(n-1) \cdot (1 - \gamma_K)}, \quad \delta = \frac{L_{\Pi}}{n}, \quad L(0) = L_{\Pi} + L_{CB}(0),$$

$$L(t) = L(0) - L_{CB}(t), \quad L_{CB}(t) = \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^t \frac{dh_i(\tau)}{d\tau} d\tau,$$

$$L_{\Pi} = L(0) \frac{\rho_{CB}(1 - \gamma_H)(1 - \gamma_K)}{\rho_{\Pi}(\gamma_H - \gamma_K) + \rho_{CB}(1 - \gamma_H)(1 - \gamma_K)},$$

$$w_y(t) = \begin{cases} \frac{x - \left(\sum_{j=1}^{i-2} h_j(t) + (i-1) \cdot \delta \right)}{h_{i-1}(t)} \cdot \frac{dh_{i-1}(t)}{dt} + \sum_{j=1}^{i-2} \frac{dh_j(t)}{dt}, & i = 1, 2, \dots, n, \\ \sum_{j=1}^{i-2} h_j(t) + (i-1) \cdot \delta < x < \sum_{j=1}^{i-1} h_j(t) + (i-1) \cdot \delta, \\ \sum_{j=1}^{i-1} \frac{dh_j(t)}{dt}, \quad \sum_{j=1}^{i-1} h_j(t) + (i-1) \cdot \delta \leq x \leq \sum_{j=1}^{i-1} h_j(t) + i \cdot \delta, & i = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (7)$$

$$T_i(t) = T\left(\frac{L(t)(2i-1)}{2(n-1)}, t\right), \quad \beta_i(t) = \beta\left(\frac{L(t)(2i-1)}{2(n-1)}, t\right),$$

$$\mu_i(t) = \tilde{\mu}(\beta) \exp\left(\frac{E_\mu}{R \cdot T_i(t)}\right), \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \quad 0 < t \leq t_k, \quad (8)$$

$$\gamma(t) = \frac{M_{\text{св}}(0) - M_{\text{в.св}}(t)}{M_{\text{нп}} + M_{\text{св}}(0) - M_{\text{в.св}}(t)} \quad \text{или} \quad \gamma(t) = \frac{L(t) - L(0)(1 - \gamma_h)}{L(t)},$$

$$\gamma_h = \frac{\rho_{\text{пр}}(0) M_{\text{св}}(0)}{\rho_{\text{св}} M_{\text{пр}}(0)}, \quad \gamma_k = \frac{\rho_{\text{пр.мин}} M_{\text{св.мин}}}{\rho_{\text{св}} M_{\text{пр.мин}}},$$

где B — коэффициент формы зазоров между слоями армирующего наполнителя, C — объемная теплоемкость ($\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$), E — энергия активации отверждения ($\text{Дж}/\text{моль}$), E_μ — энергия активации вязкого течения ($\text{Дж}/\text{моль}$), F — усилие пуансона (Н), f — начальное распределение температуры (К), Q_p — полный тепловой эффект реакции отверждения ($\text{Дж}/\text{м}^3$), h — эквивалентная толщина одного слоя связующего (м), i — номер слоя наполнителя, L — толщина изделия (м), M — масса (кг), n — количество слоев наполнителя в изделии, R — универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$), T — температура (К), t — время (с), U — управляющее воздействие (К) (температура матрицы и пуансона), w — скорость течения связующего ($\text{м}/\text{с}$), x, y — пространственные координаты (м), Y, Z — длина и ширина изделия (м), α — коэффициент теплоотдачи ($\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$), β — степень отверждения, δ — толщина одного слоя наполнителя (м), γ — объемное содержание связующего в препреге, φ — кинетическая функция ($1/\text{с}$), λ — теплопроводность ($\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$), μ — динамическая вязкость связующего ($\text{Па} \cdot \text{с}$), ρ — плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$); индексы: св — связующее, нп — наполнитель, в.св — вытекшее связующее, н — начальный, к — конечный, пр — препрег, м — матрица, п — пуансон, в — воздух.

При горячем прессовании управляющее воздействие U осуществляется нагреваемым пуансоном с регулируемой температурой $T_p(t)$ и нагреваемой матрицей прессформы с температурой $T_m(t)$.

Предложенная модель описывает тепломассоперенос, химическую кинетику и изменение толщины изделия, вызванное выдавливанием связующего из слоев препрега, и не учитывает изменений размеров, связанных с химической усадкой.

Важным этапом математического моделирования является идентификация параметров, которая осуществляется экспериментально с помощью специальных приборов. Применяемые для этой цели теплофизические приборы, например, из серии ИТ, ИТП-МГ, ПИТ, КИТ и многие другие предназначены в основном для определения ТФХ твердых строительных и теплоизоляционных материалов и совершенно не подходят для исследования полимерных композитов в процессе отверждения в условиях протекания экзотермической реакции. Для изучения кинетики отверждения полимерных композитов применяют дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК), например, DSC-3, DSC-60, DSC-500, DSC PT1000, DSC-214 Polyma, DSC 204 F1 и другие. Они, как правило, предназначены для исследования образцов малых размеров, в которых трудно воспроизвести условия технологического процесса, и многие сопутствующие явления оказываются неучтенными. Указанные недостатки ограничивают использование серийно выпускаемых приборов для определения параметров математической модели (1)–(8) и вызывают необходимость применения специальных измерительных приборов и методов, способных исследовать характеристики полимерных композитов при отверждении в условиях,

близких к технологическому процессу. Кроме того, экспериментально полученные характеристики будут являться некоторыми исходными данными для окончательных характеристик. Таким образом, возникает необходимость рассмотрения возможности математического описания сложных зависимостей ТФХ на основе экспериментально измеренных величин с помощью стандартного или специального оборудования. Поэтому исследование характеристик ПК при отверждении и расчет оптимального температурно-временного режима отверждения проводились с помощью специально разработанной информационно-измерительной системы процесса отверждения, программное обеспечение которой построено на решении прямых, обратных задач и методов оптимизации [3, 13, 19, 20].

Моделирование теплофизических характеристик

Теплофизические характеристики полимерных композитов, входящие в уравнение (1) математической модели, являются функциями температуры, степени отверждения и содержания связующего. Экспериментальное исследование ТФХ позволяет определять только температурную зависимость. В случае измерения этих величин при различном значении коэффициента наполнения композита появляется возможность идентифицировать зависимость от содержания связующего. Труднее измерить подобную зависимость от степени отверждения, т.к. при повышении температуры термореактивное связующее начинает отверждаться с выделением тепла и не позволяет отделить теплоемкость от теплового эффекта экзотермической реакции. По этой причине для описания зависимостей ТФХ от степени отверждения и содержания связующего применяют аппроксимирующие и регрессионные выражения, которые строятся по температурным зависимостям ТФХ на основе экспериментальных данных и физических аналогий.

В литературе можно встретить множество различных аналитических моделей теплофизических характеристик полимерных композитов [6, 18, 21 – 24]. Наиболее часто встречающейся моделью является описание зависимости теплоемкости композита от объемной доли смолы и наполнителя как аддитивной функции, а также линейной зависимости от степени отверждения. Для вычисления теплоемкости композита в качестве исходных данных используются теплоемкости наполнителя и смолы. Причем температурные зависимости этих компонентов представлены, как правило, в линейном виде или в лучшем случае в виде полиномов второго порядка [6 – 8, 18, 21 – 24]. Кроме того, разработаны и используются для исследования модулированные ДСК, позволяющие измерять объемную теплоемкость полимерных композитов в процессе отверждения [25]. Они дают возможность измерять за один эксперимент только одну частную функцию теплоемкости $C(T(t), \beta(t))$ на поверхности $C(T, \beta)$ во взаимосвязанных координатах «температура – степень отверждения», соответствующую одной необратимой химической реакции отверждения. Повторив эксперименты с новыми образцами и выполнив их с другими скоростями нагрева $T_i(t)$, можно получить семейство функций $C(T_i(t), \beta_i(t))$, которые затем пересчитываются на всю поверхность $C(T, \beta)$. Несмотря на большие временные затраты, указанный метод и, соответственно, приборы могут помочь в проверке, т.е. в подтверждении или опровержении предложенных моделей зависимостей ТФХ от температуры и степени отверждения, но это не дает преимуществ по сравнению с предлагаемым подходом.

Теплопроводность полимерного композита в зависимости от коэффициента наполнения, в том числе трансверсальная теплопроводность, моделировалась также уравнениями, которые предлагали Спрингер-Цай [8, 16, 18], Цай-Халпин [21], Льюис, Нильсен [21], Чанг [22], уравнениями, полученными методом термоэлектрической аналогии [17, 23], и другими формулами [24]. Однако все эти модели построены в основном для описания теплопроводности полимерных композитов, наполненных волокнами. В то же время достаточно распространены полимерные композиты, армированные тканевыми наполнителями, и гранулированные ПК. Сведения о моделях теплопроводности для этих типов композитов практически отсутствуют, поэтому для моделирования теплопроводности полимерных композитов в процессе отверждения используют теплопроводность связующего и наполнителя.

Главным недостатком всех предлагаемых моделей ТФХ полимерных композитов является наличие в формулах свойств наполнителя: волокна, ткани, мата, распущенного асбеста и т.д., которые являются пористыми материалами, между их волокнами находятся пустоты, заполненные воздухом. ТФХ таких материалов, зависят от объема пустот, степени сжатия, способа и плотности укладки, и измеренные ТФХ в этом случае не являются свойствами материала монолитного наполнителя, который предполагается в этих формулах, а являются некоторыми эффективными характеристиками пористого материала. После пропитки наполнителя связующим пустоты между волокнами заполняются, поверхность наполнителя смачивается связующим, происходит межфазное взаимодействие, и в таком случае можно измерять ТФХ этого материала как препрега или композита после отверждения.

Целью настоящего исследования является построение моделей ТФХ полимерных композитов без использования ТФХ пористого наполнителя, что реализуется путем его замены на свойства, которые возможно измерять с достаточной точностью.

Построение моделей и нахождение зависимостей теплофизических характеристик $C(T, \beta, \gamma)$ и $\lambda(T, \beta, \gamma)$ от степени отверждения β полимерного композита проводились по экспериментальным данным, определение которых не должно вызывать особых трудностей при наличии соответствующего оборудования. К таким характеристикам относятся зависимости ТФХ от температуры в отверженном — $C_{\text{от}}(T), \lambda_{\text{от}}(T)$ — и неотверженном — $C_{\text{но}}(T), \lambda_{\text{но}}(T)$ — состояниях. Для идентификации зависимости ТФХ от содержания связующего γ предлагается использовать ТФХ «чистого» (без наполнителя) отверженного связующего ($C_{\text{от.св}}(T), \lambda_{\text{от.св}}(T)$) вместо ТФХ пористого наполнителя. В этом случае теплопроводность наполнителя $\lambda_{\text{пп}}(T)$ определяется не экспериментально, а вычисляется по температурным зависимостям теплопроводностей вышеуказанных характеристик и является промежуточной величиной. Для экспериментального исследования ТФХ связующего не требуется проведение сложных и дорогостоящих экспериментов, но необходимо приготовить соответствующий образец путем заливки связующего в форму нужных для данной установки размеров с учетом последующего отверждения.

На основе измеренных температурных зависимостей ТФХ отверженного и неотверженного ПК при известной и постоянной величине содержания связующего $\gamma_{\text{и}}$, а также ТФХ отверженного без наполнителя связующего с помощью правила аддитивности получена модель теплоемкости C в зависимости от температуры T , степени отверждения β и содержания связующего γ :

$$C(T, \beta, \gamma) = C_{\text{но}}(T, \gamma_{\text{и}})(1-\beta) \frac{\gamma}{\gamma_{\text{и}}} + C_{\text{от}}(T, \gamma_{\text{и}}) \left(\frac{1-\gamma}{1-\gamma_{\text{и}}} - \frac{(1-\beta)\gamma}{\gamma_{\text{и}}} \right) + C_{\text{от.св}}(T) \frac{\gamma - \gamma_{\text{и}}}{1-\gamma_{\text{и}}}. \quad (9)$$

Данная характеристика является эффективной для изучаемой системы «связующее – наполнитель», т.к. включает в себя межфазные взаимодействия на их границе и может быть использована в расчетах оптимальных режимов отверждения ПК. Модель является численно-аналитической, поскольку в ней присутствуют три численные температурные зависимости, представляющие собой таблицы данных на произвольной сетке аргумента. Поэтому реализация модели возможна на компьютере с поиском и приведением измененных температурных зависимостей к единой сетке аргумента.

Моделирующие зависимости трансверсальной λ_{xx} и продольной λ_{yy} теплопроводности от температуры T , степени отверждения β и содержания связующего γ получены на основе анализа процессов теплопереноса и конверсии связующего в материале.

Для трансверсальной теплопроводности λ_{xx} примем допущение, что распространение фронта отверждения совпадает с направлением движения изотермы и теплового потока. Тогда для моделирования теплопроводности в зависимости от степени отверждения можно использовать выражение, описывающее последовательную схему отверженных и неотверженных слоев. Применяя экспериментально измеренные при известной и постоянной величине содержания связующего γ_i температурные зависимости теплопроводностей отверженного ($\lambda_{\text{от}}(T)$) и неотверженного ($\lambda_{\text{но}}(T)$) материала, получим выражение зависимости теплопроводности ПК от температуры T и степени отверждения β :

$$\frac{1}{\lambda_{xx}(T, \beta, \gamma)} = \frac{\beta}{\lambda_{\text{от}}(T, \gamma)} + \frac{1-\beta}{\lambda_{\text{но}}(T, \gamma)}, \quad \gamma = \gamma_i. \quad (10)$$

При математическом моделировании процесса и расчете оптимального режима отверждения ПК необходимо учитывать изменение содержания связующего в препреге $\gamma(t)$ в каждый момент времени, которое может уменьшаться за счет выдавливания из препрета или перетекания под давлением во впитывающий слой технологического пакета, и это должно быть отражено при расчете теплопроводности. Поэтому теплопроводность неотверженного ($\lambda_{\text{но}}(T)$) препрета и отверженного ($\lambda_{\text{от}}(T)$) ПК выразим через экспериментально измеренную температурную зависимость теплопроводности отверженного связующего $\lambda_{\text{от,cb}}(T)$. В результате получим промежуточные выражения для теплопроводности монолитного материала наполнителя $\lambda_{\text{нп}}(T)$ без пустот и неотверженного связующего $\lambda_{\text{н,cb}}(T)$ без наполнителя. Подставив эти выражения в формулу (10), получим модельное выражение для теплопроводности $\lambda_{xx}(T, \beta, \gamma)$.

Рассмотрим отдельно каждый случай армирования композита различными наполнителями. В результате получим теплопроводность волокнистых, тканевых и гранулированных полимерных композитов в процессе отверждения в зависимости от температуры, степени отверждения и объемного содержания связующего.

Модель трансверсальной теплопроводности волокнистых композитных материалов в зависимости от содержания связующего в препрете $\gamma(t)$ в процессе отверждения может быть описана аддитивной функцией теплопроводностей параллельных (с $k_{||}$) и перпендикулярных (с k_{\perp}) по направлению к тепловому потоку структур аналогично модели, предложенной в работе [17]. С учетом численных значений коэффициентов (например, для волокнистых материалов их принимают $k_{||} = 1/3$, $k_{\perp} = 2/3$), а также зависимости от степени отверждения β и температуры T , выражение модели теплопроводности запишется следующим образом:

$$\frac{1}{\lambda_{xx}(T, \beta, \gamma)} = \frac{\beta}{\frac{1}{3}[\gamma \lambda_{\text{от.cb}}(T) + (1-\gamma) \lambda_{\text{пп}}(T)] + \frac{2}{3} \left[\frac{\gamma}{\lambda_{\text{от.cb}}(T)} + \frac{1-\gamma}{\lambda_{\text{пп}}(T)} \right]^{-1}} + \\ + \frac{1-\beta}{\frac{1}{3}[\gamma \lambda_{\text{H.cb}}(T) + (1-\gamma) \lambda_{\text{пп}}(T)] + \frac{2}{3} \left[\frac{\gamma}{\lambda_{\text{H.cb}}(T)} + \frac{1-\gamma}{\lambda_{\text{пп}}(T)} \right]^{-1}}, \quad (11)$$

где

$$\lambda_{\text{H.cb}}(T) = \frac{3}{2} \left[\frac{\lambda_{\text{ho}}(T, \gamma_{\text{H}})}{\gamma_{\text{H}}} - \frac{\lambda_{\text{пп}}(T)}{\gamma_{\text{H}}(1-\gamma_{\text{H}})} \right] + \lambda_{\text{пп}}(T) +$$

$$+ \sqrt{\left[\frac{3\lambda_{\text{пп}}(T)}{2\gamma_{\text{H}}(1-\gamma_{\text{H}})} - \lambda_{\text{пп}}(T) - \frac{3\lambda_{\text{ho}}(T, \gamma_{\text{H}})}{2\gamma_{\text{H}}} \right]^2 - \lambda_{\text{пп}}^2(T) + \frac{3\lambda_{\text{пп}}(T)\lambda_{\text{ho}}(T, \gamma_{\text{H}})}{1-\gamma_{\text{H}}}},$$

$$\lambda_{\text{пп}}(T) = \frac{3}{2} \left[\frac{\lambda_{\text{ot}}(T, \gamma_{\text{K}})}{1-\gamma_{\text{K}}} - \frac{\lambda_{\text{от.cb}}(T)}{\gamma_{\text{K}}(1-\gamma_{\text{K}})} \right] + \lambda_{\text{от.cb}}(T) + \\ + \sqrt{\left[\frac{3\lambda_{\text{от.cb}}(T)}{2\gamma_{\text{K}}(1-\gamma_{\text{K}})} - \lambda_{\text{от.cb}}(T) - \frac{3\lambda_{\text{ot}}(T, \gamma_{\text{K}})}{2(1-\gamma_{\text{K}})} \right]^2 - \lambda_{\text{от.cb}}^2(T) + \frac{3\lambda_{\text{от.cb}}(T)\lambda_{\text{ot}}(T, \gamma_{\text{K}})}{\gamma_{\text{K}}}}.$$

Для тканевых композитных материалов в работе [17] также была предложена аналогичная рассматриваемому объекту модель, которую можно использовать с некоторыми доработками для моделирования зависимости теплопроводности от содержания связующего $\gamma(t)$ в препреге. В результате получим модель трансверсальной теплопроводности полимерного композита, армированного тканью перекрестного плетения, в зависимости от температуры, степени отверждения и содержания связующего в процессе отверждения:

$$\frac{1}{\lambda_{xx}(T, \beta, \gamma)} = \frac{\beta}{\gamma^2 \lambda_{\text{от.cb}}(T) + \frac{4\gamma(1-\gamma)\lambda_{\text{от.cb}}(T)\lambda_{\text{пп}}(T)}{\lambda_{\text{от.cb}}(T) + \lambda_{\text{пп}}(T)} + (1-\gamma)^2 \lambda_{\text{пп}}(T)} + \\ + \frac{1-\beta}{\gamma^2 \lambda_{\text{H.cb}}(T) + \frac{4\gamma(1-\gamma)\lambda_{\text{H.cb}}(T)\lambda_{\text{пп}}(T)}{\lambda_{\text{H.cb}}(T) + \lambda_{\text{пп}}(T)} + (1-\gamma)^2 \lambda_{\text{пп}}(T)}, \quad (12)$$

где

$$\lambda_{\text{H.cb}}(T) = \frac{\lambda_{\text{ho}}(T, \gamma_{\text{H}}) - \lambda_{\text{пп}}(T)[2\gamma_{\text{H}}(1-\gamma_{\text{H}}) + 1]}{2\gamma_{\text{H}}^2} + \\ + \frac{1}{2\gamma_{\text{H}}^2} \left\{ \left[\lambda_{\text{пп}}(T)(2\gamma_{\text{H}}(1-\gamma_{\text{H}}) + 1) - \lambda_{\text{ho}}(T, \gamma_{\text{H}}) \right]^2 - \right. \\ \left. - 4\gamma_{\text{H}}^2 \lambda_{\text{пп}}(T) \left[(1-\gamma_{\text{H}})^2 \lambda_{\text{пп}}(T) - \lambda_{\text{ho}}(T, \gamma_{\text{H}}) \right] \right\}^{1/2},$$

$$\lambda_{\text{пп}}(T) = \frac{\lambda_{\text{ot}}(T, \gamma_{\text{K}}) - \lambda_{\text{от.cb}}(T)[2\gamma_{\text{K}}(1-\gamma_{\text{K}}) + 1]}{2(1-\gamma_{\text{K}})^2} +$$

$$+\frac{1}{2(1-\gamma_k)^2} \left\{ \left[\lambda_{\text{от.cb}}(T) \left(2\gamma_k (1-\gamma_k) + 1 \right) - \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) \right]^2 - \right. \\ \left. - 4(1-\gamma_k)^2 \lambda_{\text{от.cb}}(T) \left[\gamma_k^2 \lambda_{\text{от.cb}}(T) - \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) \right] \right\}^{1/2}.$$

Гранулированные композитные материалы с хаотичным расположением волокон, можно представить в виде структуры из гранул одного материала, наполненной гранулами другого материала, где коэффициенты принимают значения $k_{||} = k_{\perp} = 1/2$. Такая структура является интегрально изотропной. Модифицировав модель, предложенную в работе [17], получим теплопроводность гранулированного полимерного композита в зависимости от температуры, степени отверждения и содержания связующего в процессе отверждения:

$$\frac{1}{\lambda(T, \beta, \gamma)} = 2 \frac{\beta}{\lambda_{\text{от.cb}}(T) + \frac{1-\gamma}{\frac{1}{\lambda_{\text{пп}}(T)-\lambda_{\text{от.cb}}(T)} + \frac{\gamma}{3\lambda_{\text{от.cb}}(T)}} + \frac{\gamma}{\frac{1}{\lambda_{\text{от.cb}}(T)-\lambda_{\text{пп}}(T)} + \frac{\gamma}{3\lambda_{\text{пп}}(T)}} + \\ + 2 \frac{1-\beta}{\lambda_{\text{н.cb}}(T) + \frac{1-\gamma}{\frac{1}{\lambda_{\text{пп}}(T)-\lambda_{\text{н.cb}}(T)} + \frac{\gamma}{3\lambda_{\text{н.cb}}(T)}} + \frac{\gamma}{\frac{1}{\lambda_{\text{н.cb}}(T)-\lambda_{\text{пп}}(T)} + \frac{1-\gamma}{3\lambda_{\text{пп}}(T)}}}, \quad (13)$$

где $\lambda_{\text{н.cb}}(T) = 2 \left(\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\psi}{3} \right) - \frac{b}{3a}$, $\lambda_{\text{пп}}(T) = 2 \left(\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\psi}{3} \right) - \frac{b}{3a}$, $p = -\frac{b^2}{3a^2} + \frac{c}{a}$,

$$q = 2 \left(\frac{b}{3a} \right)^3 - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}, \quad \psi = \arccos \left(-\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}} \right);$$

для вычисления $\lambda_{\text{н.cb}}(T)$ используем выражения:

$$a = 2\gamma_n (1-\gamma_n), \\ b = 6\lambda_{\text{пп}}(T) + 4\gamma_n \lambda_{\text{пп}}(T) + 2\gamma_n^2 \lambda_{\text{пп}}(T) - 6\lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n) + 8\gamma_n \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n) - 2\gamma_n^2 \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n), \\ c = 12\lambda_{\text{пп}}^2(T) - 8\gamma_n \lambda_{\text{пп}}^2(T) + 2\gamma_n^2 \lambda_{\text{пп}}^2(T) - 12\lambda_{\text{пп}}(T) \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n) - \\ - 4\gamma_n \lambda_{\text{пп}}(T) \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n) + 4\gamma_n^2 \lambda_{\text{пп}}(T) \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n), \\ d = 2\gamma_n \lambda_{\text{пп}}^3(T) - 2\gamma_n^2 \lambda_{\text{пп}}^3(T) - 4\gamma_n \lambda_{\text{пп}}^2(T) \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n) - 2\gamma_n^2 \lambda_{\text{пп}}^2(T) \lambda_{\text{но}}(T, \gamma_n),$$

для вычисления $\lambda_{\text{пп}}(T)$ запишем:

$$a = 2\gamma_k (1-\gamma_k), \\ b = 12\lambda_{\text{от.cb}}(T) - 8\gamma_k \lambda_{\text{от.cb}}(T) + 2\gamma_k^2 \lambda_{\text{от.cb}}(T) - 4\gamma_k \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) - 2\gamma_k^2 \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k), \\ c = 6\lambda_{\text{от.cb}}^2(T) + 4\gamma_k \lambda_{\text{от.cb}}^2(T) + 2\gamma_k^2 \lambda_{\text{от.cb}}^2(T) - \\ - 12\lambda_{\text{от.cb}}(T) \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) - 4\gamma_k \lambda_{\text{от.cb}}(T) \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) + 4\gamma_k^2 \lambda_{\text{от.cb}}(T) \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k),$$

$$d = 2\gamma_k \lambda_{\text{от.св}}^3(T) - 2\gamma_k^2 \lambda_{\text{от.св}}^3(T) - 6\lambda_{\text{от.св}}^2(T) \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) + \\ + 8\gamma_k \lambda_{\text{от.св}}^2(T) \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k) - 2\gamma_k^2 \lambda_{\text{от.св}}^2(T) \lambda_{\text{от}}(T, \gamma_k).$$

При моделировании продольной теплопроводности λ_{yy} примем допущение о параллельной схеме отверженных, неотверженных слоев и наполнителя. Тогда, используя правило аддитивности и измеренные при известной и постоянной величине содержания связующего γ_i температурные зависимости продольных теплопроводностей отверженного $\lambda_{\text{от}}^{yy}(T)$, неотверженного $\lambda_{\text{но}}^{yy}(T)$ материала и теплопроводность отверженного связующего $\lambda_{\text{от.св}}(T)$, получим модель продольной теплопроводности λ_{yy} в зависимости от температуры, степени отверждения и содержания связующего в процессе отверждения:

$$\lambda_{yy}(T, \beta, \gamma) = \lambda_{\text{но}}^{yy}(T, \gamma_i)(1-\beta)\frac{\gamma}{\gamma_i} + \lambda_{\text{от}}^{yy}(T, \gamma_i)\left(\frac{1-\gamma}{1-\gamma_i} - \frac{(1-\beta)\gamma}{\gamma_i}\right) + \lambda_{\text{от.св}}(T)\frac{\gamma - \gamma_i}{1-\gamma_i}. \quad (14)$$

Модели ТФХ полимерных композитов (9), (11) – (14) включают в себя температурные зависимости ТФХ отверженного ($C_{\text{от}}(T), \lambda_{\text{от}}(T)$) композита, неотверженного ($C_{\text{но}}(T), \lambda_{\text{но}}(T)$) препрега и отверженного связующего ($C_{\text{от.св}}(T), \lambda_{\text{от.св}}(T)$). Как было отмечено ранее, теплоемкости отверженного ПК и отверженного связующего можно измерить любыми теплофизическими приборами, предназначенными для изучения твердых материалов. Измерить теплоемкость неотверженного препрега $C_{\text{но}}(T)$ можно только с помощью ДСК и только на начальном этапе, так как при повышении температуры начинает инициироваться химическая реакция отверждения, сопровождающаяся выделением тепла. Применение для этой цели модулирующего ДСК [25] тоже не приводит к успеху в силу тех же причин температурно-временного характера. Поэтому для определения объемной теплоемкости неотверженного материала $C_{\text{но}}(T)$ будем использовать эффективную объемную теплоемкость $C_w(T, \gamma)$, измеренную в процессе отверждения и включающую в себя мощность тепловыделений $W(x, t) \equiv W(t)$:

$$C_w(T, \gamma) = C_{\text{но}}(T) - \frac{\gamma W(t)}{dT / dt}. \quad (15)$$

Мощность тепловыделений $W(t)$ связана с уравнением кинетики и ее параметрами следующими соотношениями:

$$W(t) = Q_{\Pi} \frac{d\beta}{dt}, \quad \beta(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\Pi}}, \quad 0 \leq \beta \leq 1,$$

где $Q(t) = \int_0^t W(t) dt$ — тепловой эффект процесса отверждения, $Q_{\Pi} = Q(t_k)$ — полный тепловой эффект процесса отверждения, t_k — время окончания реакции отверждения, при котором степень отверждения достигает максимального значения $\beta = 1$.

Как правило, интенсивная химическая реакция с выделением тепла в связующих горячего отверждения начинает протекать в диапазоне температур $60 \div 150^{\circ}\text{C}$, тогда можно считать, что эффективная теплоемкость $C_w(T)$ соответствует теплоемкости неотверженного композита $C_{\text{но}}(T)$ в диапазоне от начальной температуры T_0 до температуры

активизации процесса отверждения T_w , т.е. $C_{\text{ho}}(T, \gamma) \approx C_w(T, \gamma)$ в пределах $T_0 \leq T \leq T_w$. Однако при применении модели (9) возникает необходимость расширения температурной зависимости неотверженного композита $C_{\text{ho}}(T)$ до максимальной температуры процесса отверждения, т.е. до $T_w < T \leq T_{\max}$. Для этого был выполнен анализ экспериментально измеренных температурных зависимостей $C_w(T)$ и $C_{\text{ot}}(T)$. В результате был замечен эквидистантный характер зависимостей $C_w(T)$ и $C_{\text{ot}}(T)$ в диапазоне температур от T_0 до T_w для разных типов ПК. Это также находило подтверждение, например, в работе [26]. Как правило, график отверженного композита $C_{\text{ot}}(T)$ располагается на 10÷40 % ниже графика неотверженного препрега $C_{\text{ho}}(T)$, т.е. $C_{\text{ot}}(T) < C_w(T)$. Такие же значения разницы между ТФХ отверженного и неотверженного ПК были получены в работах [26, 27]. Также можно отметить, что теплоемкость в процессе отверждения уменьшается от $C_{\text{ho}}(T)$ до $C_{\text{ot}}(T)$. Особенно интенсивно это происходит при больших степенях отверждения β в конце процесса. Тогда на основании эквидистантности зависимостей $C_w(T)$ и $C_{\text{ot}}(T)$ введем обозначение их разницы ΔC при температуре T_w и получим выражение для вычисления температурной зависимости теплоемкости ПК в неотверженном состоянии в диапазоне температур от T_w до T_{\max} и в целом от T_0 до T_{\max} :

$$C_{\text{ho}}(T, \gamma) = \begin{cases} C_w(T, \gamma), & T_0 \leq T \leq T_w, \quad \beta = 0, \quad \gamma = \gamma_u, \\ C_{\text{ot}}(T, \gamma) + \Delta C, & T_w < T \leq T_{\max}, \quad \beta > 0, \quad \gamma = \gamma_u, \end{cases} \quad (16)$$

где $\Delta C = C_w(T_w) - C_{\text{ot}}(T_w)$.

Аналогичный процесс происходит и с теплопроводностью, с той лишь разницей, что на нее тепловыделения не оказывают влияния. Тем не менее во время реакции отверждения теплопроводность изменяется одновременно в зависимости от T и β и позиционируется как эффективная характеристика $\lambda_w(T(\beta(t)))$, являющаяся однозначной функцией данного температурно-временного процесса нагрева и отверждения. Такая экспериментальная зависимость не может быть распространена на другие температурно-временные процессы и требует пересчета. Учитывая эквидистантный характер зависимостей $\lambda_w(T)$ и $\lambda_{\text{ot}}(T)$ до начала интенсивной реакции отверждения, введем также обозначение их разницы $\Delta\lambda$ при температуре T_w . Как правило, для теплопроводности $\lambda_{\text{ot}}(T) > \lambda_w(T)$. Тогда получим:

$$\lambda_{\text{ho}}(T, \gamma) = \begin{cases} \lambda_w(T, \gamma), & T_0 \leq T \leq T_w, \quad \beta = 0, \quad \gamma = \gamma_u, \\ \lambda_{\text{ot}}(T, \gamma) - \Delta\lambda, & T_w < T \leq T_{\max}, \quad \beta > 0, \quad \gamma = \gamma_u, \end{cases} \quad (17)$$

где $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ot}}(T_w) - \lambda_w(T_w)$.

Таким образом, при экспериментальных исследованиях ТФХ образец препрега полимерного композита сначала нагревается и отверждается. По результатам первого эксперимента определяются эффективные ТФХ $C_w(T)$ и $\lambda_w(T)$, а также мощность тепловыделений $W(t)$, по которой вычисляются кинетические характеристики. После полного отверждения образца в первом эксперименте проводится несколько раз повторный нагрев, по термограмме которого определяются теплофизические характеристики отверженного полимерного композита $C_{\text{ot}}(T)$, $\lambda_{\text{ot}}(T)$. Затем зависимости $C_w(T)$ и $C_{\text{ot}}(T)$ анализируются, по резкому уменьшению ΔC определяется температура начала интенсивной реакции отверждения T_w . Для этой температуры T_w окончательно вычисляются ΔC и $\Delta\lambda$.

Далее по $C_w(T)$, $C_{\text{от}}(T)$, ΔC , $\lambda_w(T)$, $\lambda_{\text{от}}(T)$, $\Delta\lambda$ вычисляются ТФХ неотверженного ПК $C_{\text{ho}}(T)$, $\lambda_{\text{ho}}(T)$. Эти экспериментальные данные дополняются ТФХ отверженного без наполнителя связующего $C_{\text{от.св}}(T)$, $\lambda_{\text{от.св}}(T)$. Таким образом, в результате имеем полный набор температурных зависимостей ТФХ, необходимых для вычисления теплофизических характеристик $C(T, \beta, \gamma)$ и $\lambda(T, \beta, \gamma)$ при численном моделировании температурных полей и расчете режимов отверждения полимерных композитов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование температурных зависимостей ТФХ полимерных композитов и расчеты по предложенным моделям были выполнены с помощью разработанной информационно-измерительной системы [13, 20]. В качестве примера на рис. 1 – 3 приведены результаты исследований ТФХ трех типов полимерных композитов, изготовленных на основе одного и того же эпоксидного связующего ЭДТ-69Н: стеклопластика марки СТ-69Н, наполненного стеклотканью Т-10-80 (с начальным содержанием связующего $\gamma_h = 0,51$), органопластика марки «Органит-12Т», наполненного органической арамидной тканью СВМ (с начальным содержанием связующего $\gamma_h = 0,48$) и углепластика марки КМУ-11Э, наполненного углеродной волокнистой лентой ЭЛУР-П0,1 (с начальным содержанием связующего $\gamma_h = 0,53$). ТФХ отверженного без наполнителя эпоксидного связующего ЭДТ-69Н приведено на рис. 4.

Образцы изготавливались путем перекрестной укладки в пакет толщиной 8 мм пропитанного связующим ЭДТ-69Н соответствующего наполнителя, нарезанного в форме квадрата 100×100 мм. Образцы подвергались нагреву, отверждению и повторному нагреву в информационно-измерительной системе. Образец отверженного связующего получался путем заливки жидкого связующего в форму и его отверждения. ТФХ определялись с помощью приборов LFA 457 и DSC 204 фирмы Netzsch. Затем термограммы экспериментов обрабатывались и рассчитывались соответствующие ТФХ.

Графически изобразить сложные зависимости $C(T, \beta, \gamma)$, $\lambda(T, \beta, \gamma)$ от трех переменных невозможно, т.к. они будут представлять собой семейство поверхностей. Поэтому на графиках приведены температурные зависимости ТФХ стеклопластика, органопластика и углепластика в отверженном ($C_{\text{от}}(T)$, $\lambda_{\text{от}}(T)$) и неотверженном ($C_{\text{ho}}(T)$, $\lambda_{\text{ho}}(T)$)

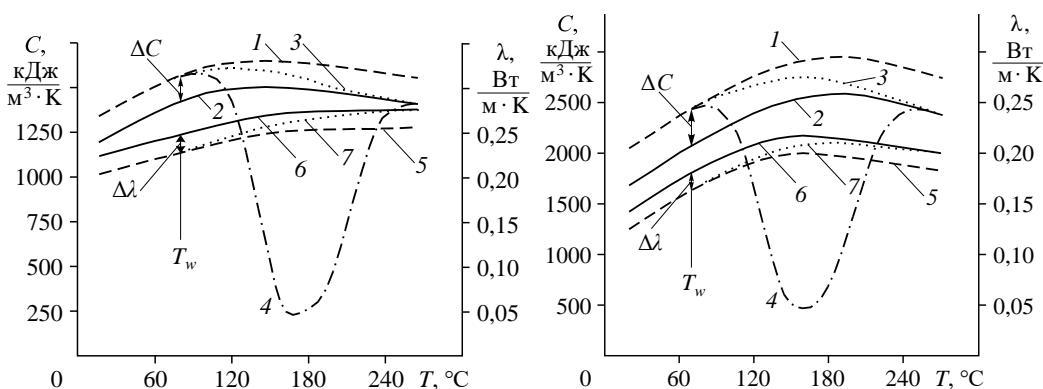


Рис. 1. ТФХ стеклопластика СТ-69Н.

1 — $C_{\text{ho}}(T)$, 2 — $C_{\text{от}}(T)$, 3 — $C(T, \beta)$, 4 — $C_w(T)$,
5 — $\lambda_{\text{ho}}(T)$, 6 — $\lambda_{\text{от}}(T)$, 7 — $\lambda(T, \beta)$.

Рис. 2. ТФХ органопластика «Органит-12Т».

1 — $C_{\text{ho}}(T)$, 2 — $C_{\text{от}}(T)$, 3 — $C(T, \beta)$, 4 — $C_w(T)$,
5 — $\lambda_{\text{ho}}(T)$, 6 — $\lambda_{\text{от}}(T)$, 7 — $\lambda(T, \beta)$.

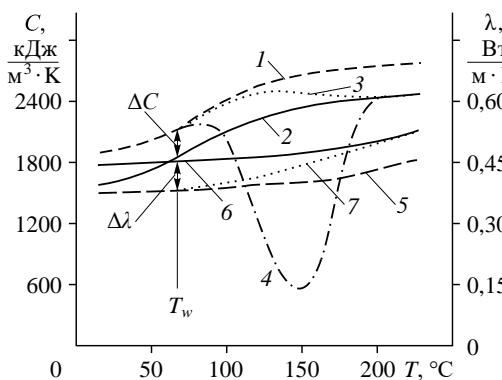


Рис. 3. ТФХ углепластика КМУ-11Э.

1 — $C_{\text{ho}}(T)$, 2 — $C_{\text{ot}}(T)$, 3 — $C(T, \beta)$, 4 — $C_w(T)$,
5 — $\lambda_{\text{ho}}(T)$, 6 — $\lambda_{\text{ot}}(T)$, 7 — $\lambda(T, \beta)$.

и моделям (9)–(13) и соответствующие одной взаимосвязанной функции от температуры — степени отверждения при неизменном содержании связующего γ_h в препреге. При моделировании температурно-конверсионных полей и расчете режимов отверждения функции $C(T, \beta, \gamma)$, $\lambda(T, \beta, \gamma)$ рассчитываются в полном объеме для всех необходимых аргументов — T , β , γ , так как аргументы этих функций являются решением системы дифференциальных уравнений (1)–(8).

Из графиков видно, что в зависимости от типа наполнителя не только изменяются зависимости определяемых ТФХ, но и кинетика процесса отверждения связующего ЭДТ-69Н. Температура начала реакции отверждения T_w , при которой определяются ΔC и $\Delta \gamma$, лежит для стеклопластика в пределах $80 \div 90 ^\circ\text{C}$, для органопластика — в пределах $70 \div 80 ^\circ\text{C}$, для углепластика — в пределах $60 \div 70 ^\circ\text{C}$.

Характеры температурных зависимостей ТФХ трех исследованных материалов и связующего достаточно похожи и во многом определяются свойствами связующего. Эффективная теплоемкость $C_w(T)$ при достижении температуры начала интенсивной реакции отверждения T_w резко снижается в силу того, что в эффективную теплоемкость (15) входит мощность тепловыделений $W(t)$, зависящая от скорости нагрева dT/dt и кинетики процесса отверждения (4), которая вычитается из теплоемкости неотверженного материала $C_{\text{ho}}(T)$. После завершения реакции отверждения и тепловыделений теплоемкость перестает быть эффективной и становится теплоемкостью отверженного материала $C_{\text{ot}}(T)$.

Заключение

Получены модели объемной теплоемкости и теплопроводности волокнистых, тканевых и гранулированных полимерных композитов в зависимости от степени отверждения и содержания связующего в процессе отверждения, отличительной особенностью которых является замена в модели свойств пористого наполнителя на свойства отверженного связующего. На примере полимерных композитов, полученных на основе связующего ЭДТ-69Н, показаны экспериментальные и смоделированные температурные зависимости ТФХ. Полученные модели ТФХ ПК в процессе отверждения позволяют повысить точность моделирования процесса и успешно применяются при расчете оптимальных температурно-временных режимов отверждения в составе программного обеспечения информационно-измерительной системы.

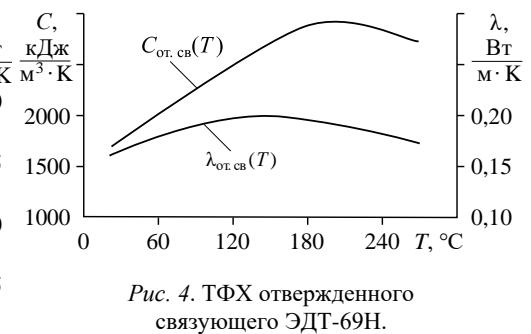


Рис. 4. ТФХ отверженного связующего ЭДТ-69Н.

состояниях, эффективные ТФХ $C_w(T)$, $\lambda_w(T)$, измеренные в процессе отверждения, и расчетные зависимости $C(T, \beta)$, $\lambda(T, \beta)$, вычисленные по экспериментальным данным

Список литературы

- 1. Polymers** and polymer composites in construction / Ed. L.C. Hollaway. London, 1990. 275 p.
- 2. Каблов Е.Н.** Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вест. РАН. 2020. Т. 90, № 4. С. 331–334.
- 3. Dmitriev O.S., Mischenko S.V., Dmitriev S.O., Kirillov V.N.** Optimization of curing cycles products of the polymer composite materials on base of glutinous preprints // Polymer Sci. Series D. 2009. Vol. 2, No. 4. P. 223–229.
- 4. Struzziero G., Teuwen J.J.E., Skordos A.A.** Numerical optimisation of thermoset composites manufacturing processes: a review // Composites Part A. 2019. Vol. 124. P. 105499-1–105499-13.
- 5. Shah P.H., Halls V.A., Zheng J.Q., Batra R.C.** Optimal cure cycle parameters for minimizing residual stresses in fiber-reinforced polymer composite laminates // J. of Composite Materials. 2018. Vol. 52, No. 6. P. 773–792.
- 6. Dolkun D., Zhu W., Xu Q., Ke Y.** Optimization of cure profile for thick composite parts based on finite element analysis and genetic algorithm // J. Compos Mater. 2018. Vol. 52, No. 28. P. 3885–3894.
- 7. Sorrentino L., Tersigni L.** A method for cure process design of thick composite components manufactured by closed die technology // Applied Composite Materials. 2012. Vol. 19, No. 1. P. 31–45.
- 8. Tang W., Xu Y., Hui X., Zhang W.** Multi-objective optimization of curing profile for autoclave processed composites: simultaneous control of curing time and process-induced defects // Polymers. 2022. Vol. 14, No. 14. P. 2815-1–2815-17.
- 9. Мищенко С.В., Дмитриев О.С., Пономарев С.В.** Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. 1998. Т. 4, № 4. С. 390–399.
- 10. Vafayan M., Beheshty M.H., Abedini H., Ghreishy M.H.R.** Effect of cure kinetic simulation model on optimized thermal cure cycle for thin-sectioned composite parts // Polymer Composites. 2013. Vol. 34, No. 7. P. 1172–1179.
- 11. Giorgini L., Mazzocchetti L., Benelli T., Minak G., Poodts E., Dolcini E.** Kinetics and modeling of curing behavior for two different preprints based on the same epoxy precursor: a case study for the industrial design of thick composites // Polymer Composites. 2013. Vol. 34, No. 9. P. 1506–1514.
- 12. Dmitriev O., Barsukov A.** Neural network modeling of the kinetic characteristics of polymer composites curing process // Studies in Systems, Decision and Control. 2021. Vol. 337. P. 185–193.
- 13. Dmitriev O.S., Mischenko S.V., Dmitriev A.O., Kirillov V.N.** Computer-measuring system for research into properties of glutinous preprints and calculation of curing cycles of the polymer composite materials on their base // Polymer Sci. Series D. 2010. Vol. 3, No. 1. P. 20–25.
- 14. Baromin G.S., Buznik V.M., Mishchenko S.V. et al.** Thermophysical properties of fluoropolymer composites with cobalt nanoparticles // AIP Conf. Proceedings. Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2017). 2017. Vol. 1915. P. 040003-1–040003-4.
- 15. Baromin G.S., Buznik V.M., Mishchenko S.V. et al.** The structure and properties of fluoroplastic modified with titanium nanoparticles // AIP Conf. Proceedings. Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2017). 2017. Vol. 1915. P. 040002-1–040002-4.
- 16. Springer G.S., Tsai S.W.** Thermal conductivities of unidirectional materials // J. Compos. Mater. 1967. Vol. 1, No. 2. P. 166–173.
- 17. Дульин Г.Н., Заричняк Ю.П.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
- 18. Behzad T., Sain M.** Finite element modeling of polymer curing in natural fibre reinforced composites // Composites Sci. and Technology. 2007. Vol. 67. P. 1666–1673.
- 19. Dmitriev O.S., Zhivenkova A.A.** Numerical-analytical solution of the nonlinear coefficient inverse heat conduction problem // J. of Engng Phys. Thermophys. 2018. Vol. 91, No. 6. P. 1353–1364.
- 20. Dmitriev O.S., Zhyvenkova A.A., Dmitriev A.O., Barsukov A.A.** Information support of the measuring device for choosing a thermophysical experiment data processing algorithm // J. of Physics: Conf. Series. 2020. Vol. 1553, No. 1. P. 012021-1–012021-8.
- 21. Rolfs R., Hammerschmidt U.** Transverse thermal conductivity of CFRP laminates: a numerical and experimental validation of approximation formulae // Composites Sci. and Technology. 1995. Vol. 54. P. 45–54.
- 22. Farmer J.D., Covert E.E.** Thermal conductivity of a thermosetting advanced composite during its cure // J. Thermophys and Heat Transfer. 2012. Vol. 10, No. 3. P. 467–475.
- 23. Henne M., Ermanni P., Deleglise M., Krawczak P.** Heat transfer of fibre beds in resin transfer moulding: an experimental approach // Composites Sci. and Technology. 2004. Vol. 64, No. 93. P. 1191–1202.
- 24. Воробьев Н.Н., Баринов Д.Я., Зуев А.В., Пахомкин С.И.** Расчетно-экспериментальное исследование эффективной теплопроводности волокнистых материалов // Тр. ВИАМ. 2021. Т. 101, № 7. С. 95–102.

- 25. Van Mele B., Rahier H., Van Assche G., Swier S.** The application of modulated temperature differential scanning calorimetry for the characterisation of curing systems / Eds. M. Reading, D.J. Hourston // Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry: Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 6. P. 83–160.
- 26. Chern B.-C., Moon T.J., Howell J.R., Tan W.** New experimental data for enthalpy of reaction and temperature and degree-of-cure-dependent specific heat and thermal conductivity of the hercules 3501-6 epoxy system // J. Compos Mater. 2002. Vol. 36, No. 17. P. 2061–2072.
- 27. Чэнь Я., Мараховский П.С., Малышева Г.В.** Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения // Тр. ВИАМ. 2018. Т. 69, № 9. С. 119–123.

*Статья поступила в редакцию 24 апреля 2023 г.,
после доработки — 4 сентября 2023 г.,
принята к публикации 21 ноября 2023 г.*