

## ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ТВЕРДНЕННЯ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Запорізька державна інженерна академія*

Изучен процесс отверждения связывающего компонента композиционных материалов. Получены кинетические уравнения, описывающие указанный процесс, и разработан экспериментальный метод определения параметров данных уравнений.

Вивчено процес тверднення зв'язувального компонента композиційних матеріалів. Одержано кінетичні рівняння, які описують зазначений процес, та запропоновано експериментальний метод визначення параметрів даних рівнянь.

*Вступ.* Процес тверднення зв'язувального компонента служить одним із важливих переділів під час виробництва композиційних матеріалів. Питання тверднення зв'язуючих компонентів різного класу всесторонньо розглянуто у роботах [1,2].

*Постановка завдання.* Метою даної роботи є описування процесу тверднення зв'язувального компонента композиційних матеріалів на основі феноло-формальдегіду із застосування рівнянь нестационарної теплопровідності спільно з кінетичними рівняннями та розробка експериментального методу визначення основних параметрів зазначених рівнянь.

*Основна частина досліджень.* Переділ тверднення зв'язувального компонента композиційних матеріалів на основі фенолоформальдегіду здійснюється у реальних технологічних процесах за змінюванням температури. У зв'язку з цим математичне описування зазначеного процесу можна представити як:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial q}{\partial \tau} ; \quad (1)$$

$$\frac{d\psi}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\psi) ; \quad (2)$$

з початковими та межовими умовами

$$T|_{\tau=0} = T_0 ; \quad (3)$$

$$\psi|_{\tau=0} = \psi_0 ; \quad (4)$$

$$T_{(z)} = T_w , \quad (5)$$

де  $T$  – температура процесу тверднення;  $\tau$  – тривалість зазначеного процесу;  $a$ ,  $c$  – коефіцієнт температуропровідності та питома теплоємність композиційного матеріалу, відповідно;  $q$  – питома теплота реакції тверднення композиційного матеріалу;  $\psi_0$ ,  $\psi$  – початковий та поточний ступінь тверднення зв'язувального компонента, відповідно;  $k_0$  – константа рівноваги реакції тверднення композиційного матеріалу;  $E$  – енергія активації зазначеної реакції;  $R$  – універсальна газова постійна;  $f(\psi)$  – концентраційна функція;  $T_0$  – початкова температура в об'ємі зв'язувального компонента, що твердіє;  $T_w$  – задана температура на поверхні вуглецевого композиційного матеріалу, де твердіє зв'язувальний компонент.

Вирішення системи рівнянь (1)-(5) здійснюють з використанням методів, викладених у роботі [3].

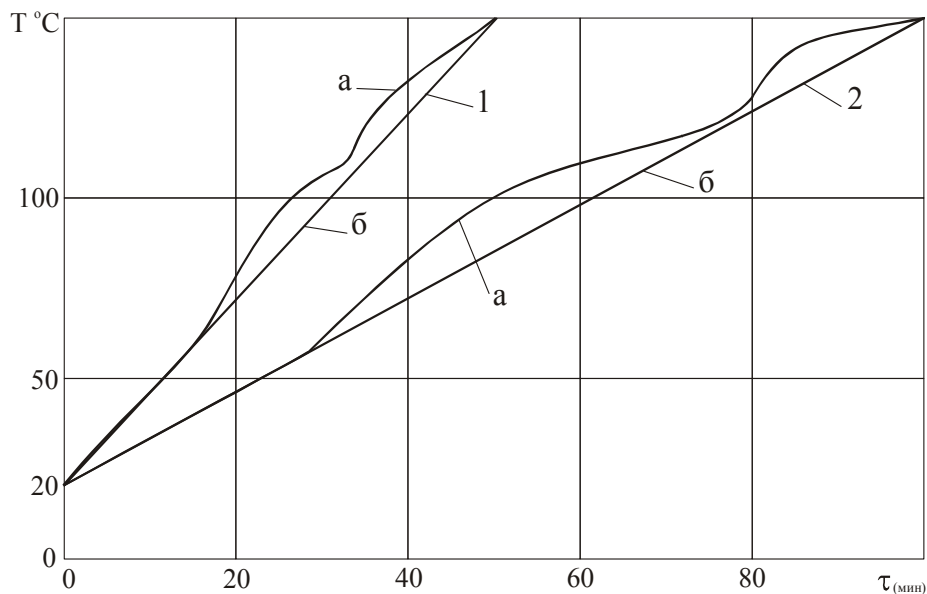
На протікання реакції твердження зв'язувального компонента під час виробництва композиційних матеріалів суттєво впливає наповнювач, якого враховують введенням додаткових функцій, які залежать від об'ємної концентрації армуючих елементів. У зв'язку з цим кінетичне рівняння (2) можна подати у вигляді:

$$\frac{d\psi}{d\tau} = k_1 \cdot f_1(p) \cdot (1 - \psi)^n + k_2 \cdot f_2(p) \cdot \psi^m \cdot (1 - \psi)^n, \quad (6)$$

де  $k_1, k_2$  – константи швидкостей реакції у присутності елементів наповнювача;  $f_1(p)$ ,  $f_2(p)$  – функції, що враховують вплив наповнювача;  $p$  – концентрація наповнювача;  $n$  і  $m$  –

Однією з важливих характеристик процесу твердження композиційних матеріалів є теплові ефекти. Для дослідження теплових ефектів застосовують методи диференційного термічного аналізу (ДТА) з використанням диференційної термопари. У спаях такої термопари виникають електрорушійні сили, які спрямовані одна назустріч одній. При цьому вимірювальний прилад фіксує різницю зазначених сил, а, отже, перевищення температури одного спаю відносно температури іншого спаю. Якщо один із спаїв помістити до місткості з імітатором зв'язувального (олігомера без отверджувача), а інший - до місткості із зв'язувальним компонентом і піддати їх нагріванню за однакових умов, то при активізації процесу утворення тримірної молекулярної сітки температура зв'язувального компонента, який твердіє, відрізнятиметься від температури імітатора, що і реєструватиметься вимірювальним приладом.

Точність вимірювання різниці температур залежить від ідентичності кількості суміші в обох місткостях, збіжності їх геометрії, а також місця розташування спаїв диференційної термопари.



*а - крива екзотермічного ефекту; б - лінія нагрівання;  
1, 2 - швидкість нагрівання 2,5 і 1,3 град/хв. відповідно*

**Рисунок 1** - Кінетичні криві екзотермічного ефекту процесу твердження зв'язувального компонента за зростанням температури

З аналізу кривих рис. 1 витікає, що метод диференційної термопари є правомочним для дослідження процесів, що відбуваються на початковій стадії процесу тверднення зв'язувального компонента. Кінцева його стадія, яка характеризується дифузійними та стеричними обмеженнями, обумовлює проходження незначних теплових ефектів, які неможливо ефективно оцінювати вищезгаданим методом.

Під час оцінки теплоти реакції виходять із рівняння розподілу температури з урахуванням об'ємних джерел теплоти, представленого співвідношенням (1).

Розподіл температури за об'ємом імітатора зв'язувального компонента за відсутності процесу тверднення описують рівнянням

$$\frac{\partial T_u}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T_u}{\partial x^2} . \quad (7)$$

Вважаючи, що у процесі тверднення змінювання значень параметрів  $a$  і  $c$  є незначним та віднімаючи з рівняння (1) рівняння (7), матимемо

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial q}{\partial \tau} , \quad (8)$$

де  $\Delta T$  – показання диференційної термопари.

Після інтегрування рівняння (8) одержують співвідношення для розрахунку питомої теплоти реакції тверднення

$$q(\tau) = \frac{8a \cdot c \cdot S(\tau)}{h^2} , \quad (9)$$

де  $h$  – товщина композиції, що твердіє;  $S(\tau)$  – площа, що поміщена між віссю часу та диференційною термограмою (рис. 1), яку розраховують за формулою:

$$S(\tau) = \int_0^{\infty} \Delta T|_{x=h/2}(\tau) d\tau .$$

Отже, питома теплота  $q(\tau)$  ефективно описує процес тверднення зв'язувального компонента та може бути визначальним параметром  $\psi(\tau) \equiv q(\tau)$ .

Згідно рис. 1, за швидкості нагрівання, яка дорівнює 2,5 град/хв. величина  $S(\tau)$  складає 570 град/хв., а за швидкості нагрівання, що становить 1,3 град/хв. значення  $S(\tau)$  сягає 1120 град/хв. Така відмінність обумовлюється швидкістю нагрівання та величиною ступеня тверднення: за низької швидкості нагрівання швидкість тверднення зв'язувального компонента стає вищою та ступінь тверднення підвищується.

Під час тверднення зв'язувального компонента за реакцією поліконденсації відбувається виділення низькомолекулярних летких речовин, яке також характеризує і ступінь тверднення. Для дослідження втрат маси у процесі тверднення зв'язувального компонента використовують термогравіметричний аналіз, суть якого полягає у безперервному контролі змінювання маси наважки, що твердіє, за постійної температури або постійної швидкості нагрівання.

Результати експериментального змінювання маси наважки феноло-формальдегідної смоли СФ-010 із отверджувачем гексаметилентетраміном (ГМТА) представлено у табл. 1.

**Таблиця 1** - Відносне змінювання маси зв'язувального компонента, що твердіє, за ізотермічних умов

Температура °C	Відносне змінювання маси зв'язувального компонента, що твердіє, % за тривалості процесу, хв.					
	10	20	30	40	50	60
70	10,9	20,6	22,0	22,6	22,7	22,7
80	11,8	21,8	24,7	25,3	25,4	25,4
90	12,6	22,5	25,9	27,1	27,2	27,2
110	20,0	33,4	37,6	39,4	39,5	39,5
120	20,8	36,5	40,0	41,5	41,6	41,6

Сумарне змінювання маси зразка  $m(T, \tau)$  розраховують за формулою:

$$m(T, \tau) = m_u(T, \tau) + m_n(T, \tau), \quad (10)$$

де  $m_u(T, \tau)$  – втрати маси під час випаровування розчинника;  $m_n(T, \tau)$  – виділення маси летких речовин за реакцією поліконденсації.

З аналізу рівняння (10) виходить, що його другий член характеризує процес поліконденсації. Тому визначають залежність зазначеного процесу від температури та тривалості. Для цього здійснюють диференціювання рівняння (10) за часом  $t$ , використовуючи основну гіпотезу формальної кінетики, представляють сумарну швидкість втрат маси як

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = k_u \cdot (m_u^{np} - m_u) + k_n \cdot (m_n^{np} - m_n), \quad (11)$$

де  $m_u^{np}$ ,  $m_n^{np}$  – граничні втрати маси під час випаровування розчинника та виділення низькомолекулярних продуктів реакції поліконденсації відповідно.

Як результат інтегрування рівняння (11) отримують співвідношення

$$m(T, \tau) = m_u^{np} \cdot [1 - \exp(-k_u \cdot \tau)] + m_n^{np} \cdot [1 - \exp(-k_n \cdot \tau)]. \quad (12)$$

Використовуючи дослідні дані, що подано у табл. 1, а також методи регресійного аналізу, одержують значення постійних параметрів:  $m_u^{np} = 28\%$ ;  $m_n^{np} = 19,8\%$ ;  $k_u = 1,54 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{6030}{T}\right)$ ;  $k_n = 7,15 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{31086}{T}\right)$ .

У табл. 2 подано значення сумарних втрат маси зразків, одержаних розрахунковим шляхом за співвідношеннями (8) і (9), а також дослідні значення для температури до 90 °C. Зіставлення розрахункових і дослідних значень свідчить про можливість практичного використання вказаного підходу.

**Таблиця 2** - Сумарні втрати маси зразків та їх складових

Параметр	Втрати маси зразків, %, за часом, хв:				
	20	40	60	80	100
Втрати маси за рахунок поліконденсації	4,7	6,9	8,4	8,6	8,6
Втрати маси за рахунок випаровування	20,5	27,0	30,0	30,1	30,1
Сумарні втрати маси	24,8	30,3	31,4	36,6	36,6

З урахуванням співвідношень (11) і (12) як критерій ступеня тверднення приймали втрати маси, що обумовлені виділенням низькомолекулярних продуктів під час протікання реакції поліконденсації як

$$\psi(\tau) \equiv m_n(T, \tau) = m_n^{np} \cdot [1 - \exp(-k_n \cdot \tau)] . \quad (13)$$

Визначаючи значення параметра  $\psi(\tau)$  за різних умов процесу тверднення та використовуючи співвідношення (13), нескладно знайти параметри рівняння (6).

*Висновок.* Розглянуто кінетичні рівняння тверднення зв'язувального компонента композиційних матеріалів на основі феноло-формальдегідів, параметри яких можуть бути визначені з урахуванням змінювання у процесі тверднення рівня теплових ефектів або виділення летких речовин під час протікання реакції поліконденсації.

#### ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Иржак, В. И.* Сетчатые полимеры [Текст] / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. - М. : Наука, 1979. - 248 с. – Библиогр. : с. 240-244.
2. *Малкин, А. Я., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров [Текст] / А. Я. Малкин, С. Г. Кульчихин. - М. : Химия, 1985. - 240 с. – Библиогр. : с. 236-238.
3. *Бутковский, А. Г.* Структурная теория распределенных систем [Текст] / А. Г. Бутковский. - М. : Наука, 1977. - 319 с. – Библиогр. : с. 316-318.