

УДК 541(64+127):536.4

МАКРОКИНЕТИКА СТЕКЛОВАНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 1997 г. Т. А. Горовая, В. Н. Коротков

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 01.04.97 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

Проведено математическое моделирование процесса отверждения полимерных композитов с учетом влияния диффузионного контроля на скорость реакций. Получены простые соотношения для описания стеклования без учета неоднородного распределения температуры. Наличие диффузионного контроля приводит к существенно немонотонному изменению температуры внутри толстостенного изделия в процессе отверждения. Обнаружено, что существует три различных типа развития стеклования, приблизительно соответствующие трем принципиально различным типам развития температурно-конверсионного поля. Для малых скоростей нагревания фронт стеклования распространяется изнутри изделия, для больших – снаружи изделия, а для средних скоростей нагревания внутри изделия возникают две симметрично расположенные области, из которых происходит распространение фронтов как внутрь, так и наружу изделия.

Процесс отверждения реакционноспособных олигомеров, ведущий к образованию сетчатых полимеров, сопровождается понижением подвижности макромолекул и повышением температуры стеклования. Стеклование может оказывать двойное воздействие на отверждение композита. Вскоре после начала стеклования реакция обычно переходит в диффузионно контролируемую область и ее скорость существенно замедляется [1, 2]. В масштабе времен, характерных для обычных режимов отверждения, часто можно говорить о практической остановке реакций.

Стеклование также приводит к многократному изменению механических характеристик полимерной матрицы. Поскольку в процессе отверждения достаточно толстостенных изделий возможны перепады температуры по сечению в десятки градусов, очевидно, в данном случае в изделии будут одновременно существовать области с кардинально различными механическими свойствами. Это может иметь весьма неблагоприятные последствия с точки зрения обеспечения технологической монолитности изделия. Внутренние напряжения, возникающие в процессе отверждения, определяются как правило интегральными (усредненными) механическими свойствами тела, а процесс разрушения всегда локален. В связи с этим отношение величины внутренних напряжений к прочности в незастеклованных областях изделия может превышать допустимые значения и приводить к локальному разрушению изделия непосредственно в процессе отверждения.

Ранее нами на основе термохимического подхода было проведено исследование основных макрокинетических закономерностей отверждения толстостенных изделий без учета стеклования [3] при изменении температуры в термокамере с постоянной скоростью. Было установлено, что, как и при полимеризации изделий при постоянной температуре внешней среды [4], существует три характерных типа развития процесса отверждения. Моделирование процесса отверждения в широком диапазоне значений параметров показало [5], что при увеличении скорости нагревания происходит последовательная смена типа режима: распространение двух фронтов отверждения из центра изделия к наружным поверхностям при относительно медленных скоростях нагревания; распространение четырех фронтов из двух областей, расположенных симметрично относительно центра изделия в промежуточном диапазоне скоростей нагревания; распространение фронтов снаружи внутрь изделия при больших скоростях нагревания.

Цель настоящей работы – исследование макрокинетических закономерностей стадии отверждения толстостенных изделий из композиционных материалов с учетом стеклования в рамках термохимического подхода, что позволяет, в частности, определить области, в которых начинается стеклование и направление распространения фронтов стеклования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрена одномерная задача об отверждении полимерного композитного материала в виде толстой пластины при симметричном наружном нагревании. Начало системы координат поместим в центр изделия и направим ось x перпендикулярно внешним плоскостям. Основные уравнения, описывающие распределение температуры T и конверсии α , имеют вид

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \beta \rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(1 - \alpha) \quad (2)$$

Здесь t – время, x – пространственная координата по толщине изделия, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность, α – коэффициент теплопроводности, β – удельное тепловыделение. В уравнении эффективной кинетики (2) константу скорости k представим [6] с помощью уравнения Рабиновича [7]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_d}, \quad (3)$$

где k_a определяется обычной аррениусовской зависимостью

$$k_a = A_c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

(T – абсолютная температура, R – газовая постоянная, E – энергия активации, A_c – предэкспонент). Константа скорости в диффузионно контролируемой области имеет следующий вид, предложенный в работе [1] на основе уравнения Вильямса–Лэндела–Ферри [8]:

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}\right), \quad (5)$$

где параметры C_1 , C_2 , согласно упомянутой работе, близки к значениям постоянных в уравнении Вильямса–Лэндела–Ферри.

Зависимость температуры стеклования от конверсии, следуя уравнению Ди Бенедетто [9], можно записать так:

$$\frac{T_g}{T_g^0} = \frac{1 - (1 - e)\alpha}{1 - \left(1 - \frac{T_g^0}{T_g^\infty} e\right)\alpha} \quad (6)$$

(T_g^0 – температура стеклования при $\alpha = 0$, T_g^∞ – температура стеклования при полном отверждении, e – подгоночный параметр).

Границные условия примем в виде

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ при } x = 0 \quad (7)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = -\chi(T - T_e) \text{ при } x = H \quad (8)$$

Здесь $T_e(t)$ – температура в термокамере, χ – коэффициент теплоотдачи, H – половина толщины изделия. Уравнение (7) соответствует симметричным граничным условиям.

Начальные условия при $t = 0$:

$$T = T_0, \quad \alpha = 0 \quad (9)$$

Система уравнений (1)–(9) приводилась к безразмерному виду, а решение находилось численно с использованием конечно-разностной аппроксимации [3]. При решении использовали следующие значения параметров, характерные для композитов на основе эпоксиаминных связующих. Техофизические параметры: $c = 10 \text{ Дж/кг К}$, $\lambda = 0.3 \text{ Вт/м К}$, $\rho = 2000 \text{ кг/м}$, $\beta = 1.76 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$, $\chi = 30 \text{ Вт/м}^2$. Кинетические параметры: $A_c = 1.5 \times 10^{13} \text{ 1/c}$, $E = 9.14 \times 10^4 \text{ Дж/моль}$. Параметры модели стеклования взяты из работы [1]: $C_1 = 42.61$, $C_2 = 51.6^\circ\text{C}$, $e = 0.34$, $A_d = 0.51 \text{ 1/c}$, $T_g^0 = -19^\circ\text{C}$, $T_g^\infty = 227^\circ\text{C}$. $H = 1 \text{ см}$, $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изложении результатов будем использовать безразмерные величины

$$x^* = \frac{x}{H}, \quad t^* = \frac{t}{t_c}, \quad T^* = \frac{T - T_0}{T_c - T_0},$$

$$v^* = \frac{vt_c}{T_c - T_0},$$

где $t_c = c\rho H / \lambda$; T_c – какая-либо температура, близкая к максимальной температуре процесса отверждения; в работе принято $T_c = 240^\circ\text{C}$. Поскольку в дальнейшем все используемые величины будут безразмерными, то для удобства индекс (звездочка) будет опущен. Будем рассматривать простые для технической реализации режимы нагревания внешней среды с постоянной скоростью v

$$T_e = vt \quad (10)$$

Однородное температурное поле

Сначала рассмотрим вариант однородного распределения температуры, который справедлив для очень тонких изделий. Пусть во всех точках тела температура такая же, как и температура окружающей среды:

$$T = T_e \quad (11)$$

В соответствии с уравнением (10) температура может рассматриваться, как аналог времени, что удобно использовать для изображения зависимостей при различных скоростях нагревания. На рис. 1а показано изменение конверсии в рассматриваемом процессе. Наибольший практический интерес представляют скорости нагревания $v \approx 0.1$, которые находятся между медленными режимами, приводящими к квазиоднородному отверждению, и жесткими режимами фронтального типа, приводящими к перегреву изделия в процессе отверждения [3]. Штриховыми линиями изображены зависимости, полученные без учета влияния диффузионного контроля на скорость отверждения. Здесь же приведена зависимость $\alpha_g(T)$, обратная зависимости $T_g(\alpha)$. Стеклование начинается во второй части процесса и приводит к кардинальному изменению скорости реакции. Конверсия в момент стеклования тем больше, чем выше скорость нагревания. После стеклования изменение конверсии практически не зависит от скорости нагревания.

На рис. 1б представлены зависимости $T - T_g$ от α для различных скоростей нагревания. Штриховыми линиями показаны зависимости, полученные без учета диффузионного контроля. За исключением очень малых скоростей нагревания разница $T - T_g$ проходит через максимум и лишь затем приближается к нулевой величине, соответствующей началу стеклования. Отрицательное значение разности $T - T_g$ после стеклования весьма невелико и слегка уменьшается к концу процесса.

Из того факта, что $T \approx T_g$ во второй части процесса, можно получить приближенное выражение, показывающее зависимость глубины застеклованности $T - T_g$ от различных параметров. Приведем замены в левой части уравнения (2) с учетом соотношений (10), (11) и сделанного замечания, а в правую часть, пренебрегая вкладом арениусовской константы скорости в уравнении (3), подставим выражение (5):

$$v \frac{d\alpha}{dT_g} = (1 - \alpha) A_d \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}\right)$$

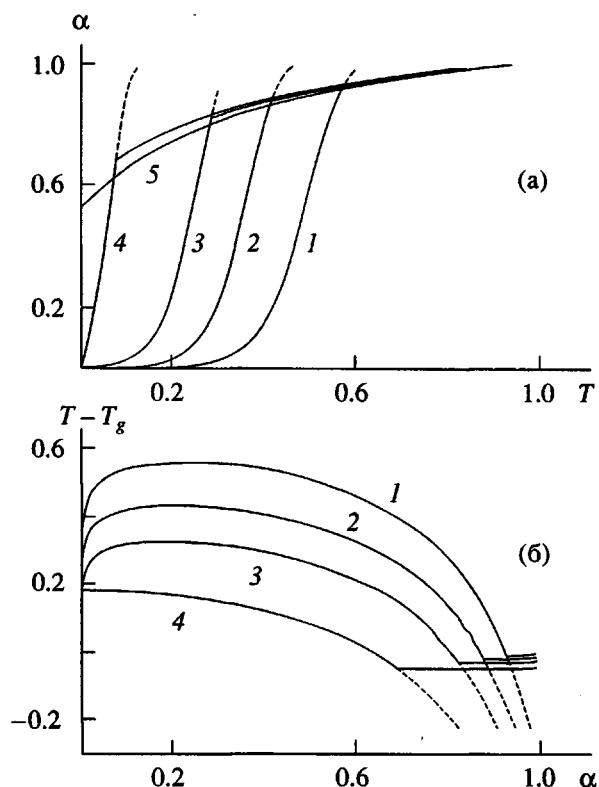


Рис. 1. Изменение конверсии (а) и разности $T - T_g$ (б) в процессе отверждения в тонких изделиях с учетом диффузионного контроля. Штриховые линии – без учета диффузионного контроля. $v = 10$ (1), 1 (2), 0.1 (3), 0.001 (4); 5 – $\alpha(T_g)$.

Отсюда после несложных преобразований получим искомое выражение для разности

$$T - T_g = \frac{C_2 B}{C_1 - B}, \quad (12)$$

$$B = \ln\left(\frac{v}{A_d(1 - \alpha)} \frac{\partial \alpha}{\partial T_g}\right)$$

Из этого уравнения следует, что разница $T - T_g$ в процессе отверждения после стеклования уменьшается при увеличении скорости нагревания и глубины реакции. Сравнение расчетов по уравнениям (12) и (2)–(5) показывает, что даже применение приближенного выражения $B = \ln(v/A_d)$ приводит к довольно точному описанию зависимости $T - T_g$ от α .

Полученные результаты позволяют предположить, что при отверждении толстостенных изделий стеклование будет происходить во второй части процесса отверждения, причем раньше начнут стекловать те области, где раньше начала повышаться температура. Для трех характерных

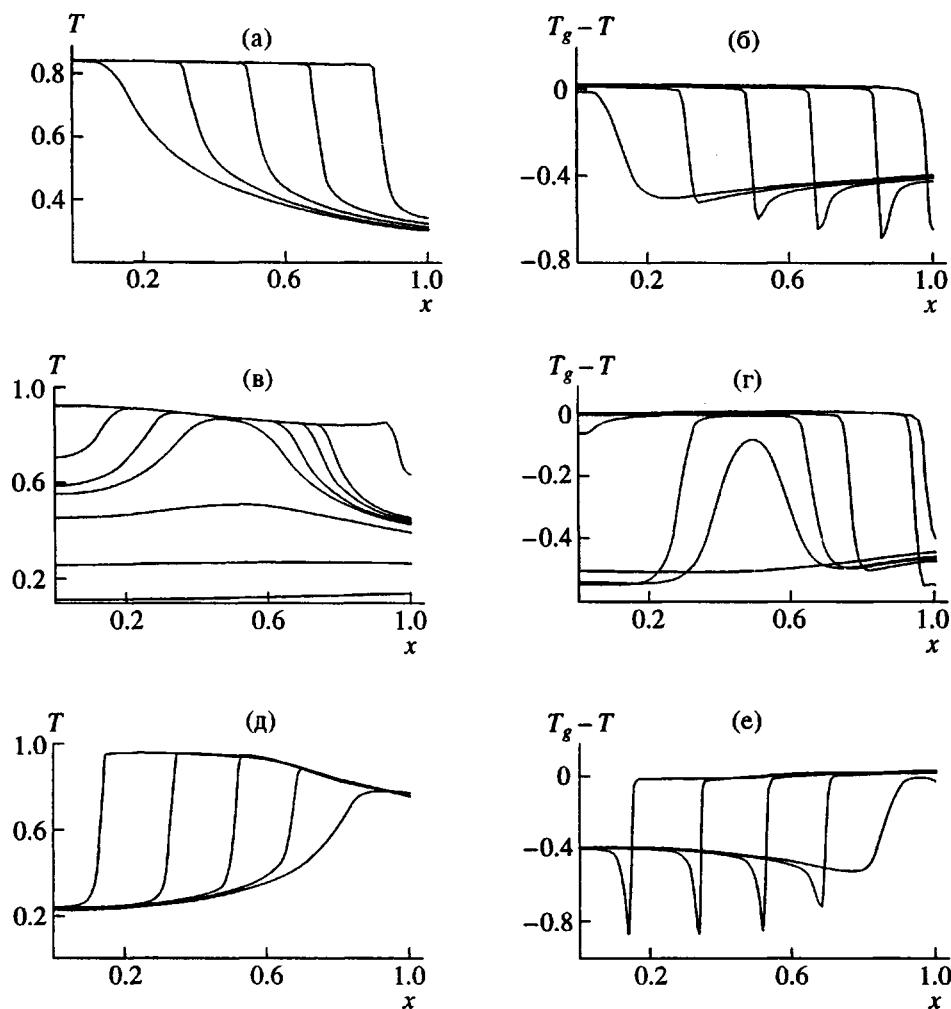


Рис. 2. Распределение температуры (а, в, д) и разности $T_g - T$ (б, г, е) в различные моменты при малом стекловании по ходу процесса отверждения с учетом неоднородного распределения температуры. $v = 0.05$ (а, б), 0.08 (в, г) и 0.2 (д, е).

типов развития процесса отверждения в толстостенных изделиях, упомянутых во введении, можно ожидать различных типов распространения фронта стеклования.

Неоднородное температурное поле без влияния диффузионного контроля

На рис. 2 изображены распределения температуры в процессе отверждения рассматриваемого материала для различных моментов времени. Хотя приведенные распределения температуры рассчитаны с учетом влияния диффузионного контроля, вид кривых практически не отличается от представленных в работе [3], где такой учет не производился. Это связано с тем, что при выбранных значениях параметров разница $T - T_g$ не опускается ниже нуля более, чем на несколько градусов, и учет диффузионного контроля не вносит

существенных изменений в характер распределения температуры по ходу процесса отверждения. Распределение конверсии по сечению аналогично распределению температуры, однако оно менее выразительно. Распределение температурно-конверсионных полей типа изображенного на рис. 2в характерно для скоростей нагревания, близких к оптимальной [3]. Движение фронта отверждения из центра наружу соответствует более медленным режимам нагревания (рис. 2а). Движение фронта отверждения снаружи внутрь изделия характерно для скоростей нагревания, больших оптимальной, и приводит к значительным перегревам в центре изделия (рис. 2д).

Сравнение рис. 2а, 2в, 2д и 2б, 2г, 2е показывает, что характер изменения во времени распределения разности $T - T_g$, взятой с противоположным знаком, т.е. $T_g - T$, аналогичен изменению температурного распределения. Части кривых,

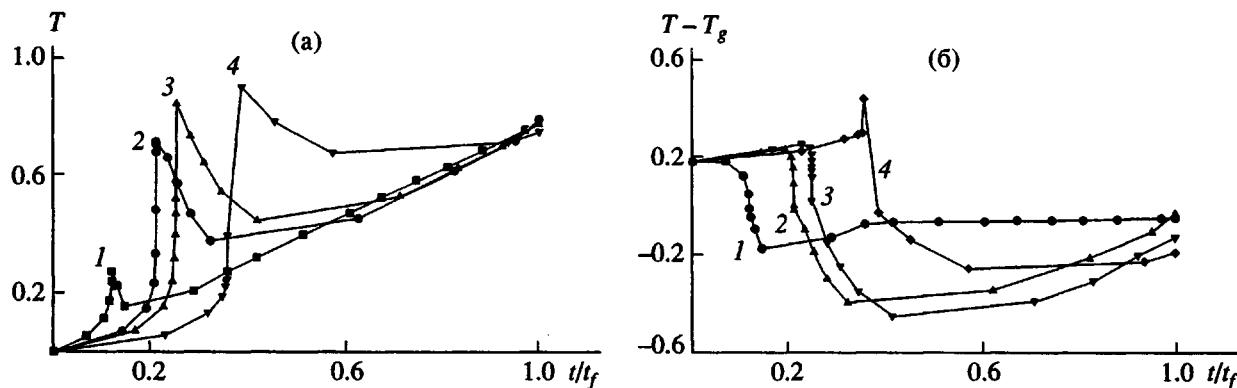


Рис. 3. Изменение температуры (а) и разности $T - T_g$ (б) по ходу процесса отверждения в центре изделия с учетом диффузионного контроля. $v = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.08 (3) и 0.2 (4).

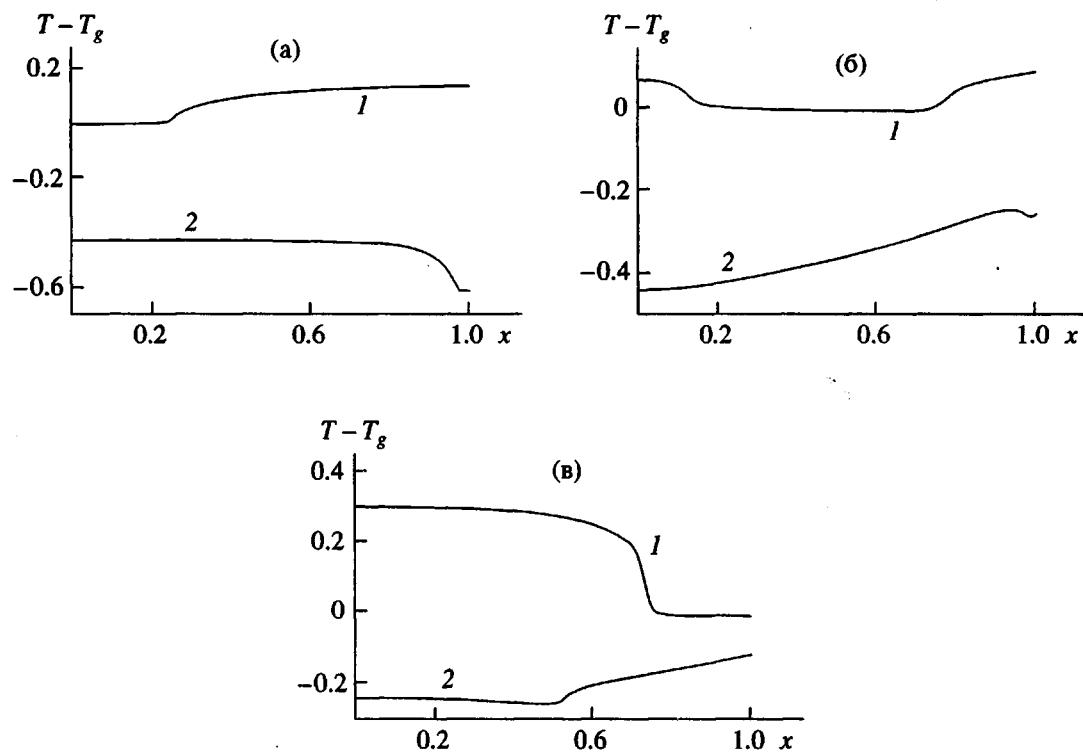


Рис. 4. Распределение разности $T - T_g$ в начальный момент стеклования (1) и в момент окончания процесса отверждения (2) для $v = 0.05$ (а), 0.08 (б) и 0.2 (в).

расположенные выше прямой $T = T_g$, соответствуют процессу стеклования. Видно, что стеклование материала начинается там, где начинается быстрый рост температуры за счет тепловыделения в ходе реакций отверждения. В этих же местах материал имеет максимальную конверсию и, следовательно, максимальную температуру стеклования. На рис. 2а, 2б указаны области расположены в центре изделия, на рис. 2в, 2г – в области между центром и краем изделия и на рис. 2д, 2е – на краю изделия.

Наиболее важным результатом является различное распространение фронта стеклования для каждого из характерных типов распространения фронта отверждения. Для относительно медленных скоростей нагревания (рис. 2а, 2б) фронт стеклования распространяется из центра изделия к краям, для высоких скоростей (рис. 2д, 2е) – снаружи изделия вглубь, что представляется весьма опасным. При промежуточных скоростях нагревания (рис. 2в, 2г) внутри изделия возникают два симметрично расположенных относительно

плоскости симметрии фронта, каждый из которых распространяется в обе стороны.

Влияние диффузионного контроля

Исследуем случай, когда стеклование оказывает существенное влияние на изменение температурно-конверсионного поля в процессе отверждения. В то время как для эпоксиаминных систем начало заметного влияния диффузионного контроля приблизительно совпадает со стеклованием, известны полимерные системы, для которых диффузионный контроль может иметь место, как раньше, так и существенно позже стеклования [10]. Для учета этого явления необходимо ввести изменения в уравнение (5). Мы, однако, поступим проще: рассмотрим линейную зависимость $T_g(\alpha)$, которая совпадает с используемой ранее зависимостью в начальной и конечной точке. При остальных значениях конверсии линейная зависимость идет всегда выше, что, очевидно, должно приводить к более раннему началу стеклования. Формально такая зависимость получается при $e = 1.97$.

Расчеты показывают, что в этом случае существенно изменяется характер развития отверждения по сравнению с ранее рассмотренным. Изменение температуры внутри изделия по ходу отверждения становится немонотонным, что усложняет анализ. Проследим за изменением в одной из точек внутри тела двух наиболее важных величин: температуры T и разности $T - T_g$ в зависимости от относительного времени t/t_f . Здесь t_f — время отверждения, т.е. время, в течение которого конверсия во всем изделии достигает величины большей или равной требуемой степени отверждения α^-

$$\alpha(t_f) \geq \alpha^- \quad (13)$$

При расчетах принято $\alpha^- = 0.99$. Хотя положение точки в теле количественно влияет на эти зависимости, качественное поведение рассматриваемых величин во всех точках оказалось практически одинаковым.

На рис. 3а показаны зависимости $T(t/t_f)$ при $x = 0$ для различных скоростей нагревания. Во всех случаях температура изменяется существенно немонотонно, проходя через максимум в первой стадии нагревания и через минимум во второй. Заметим, что без учета диффузионного контроля температура монотонно возрастает на протяжении всего процесса отверждения. Протекание заключительного этапа отверждения, как и на рис. 1, практически не зависит от скорости нагревания.

Зависимости $T - T_g$, изображенные на рис. 3б, также имеют два экстремума. Сравнение рисунков показывает, что температурный максимум на рис. 3а приблизительно соответствует пересечению кривой $T - T_g$ оси абсцисс, т.е. началу стеклования и соответственно влияния диффузионного контроля на скорость реакции. Замедление реакций вызывает уменьшение внутреннего тепловыделения. Минимумы на обеих кривых приблизительно совпадают по времени. Начало дальнейшего подъема кривых обусловлено повышением температуры за счет теплопроводности от внешнего источника. Вновь наблюдается качественное соответствие с результатами, полученными для тонкостенного изделия (рис. 1б).

Проследим, как распространяется фронт стеклования, если на скорость отверждения существенное влияние оказывает диффузионный контроль. На рис. 4 изображены распределения температуры в момент начала стеклования и в конце процесса отверждения, т.е. в момент выполнения условия (13). Это позволяет выявить место зарождения и направление распространения фронтов стеклования. При $v = 0.05$ (рис. 4а) стеклование начинается внутри изделия, а затем распространяется по всему изделию, достигая максимальной величины на границе. При $v = 0.08$ (рис. 4б) стеклование начинается в двух областях, расположенных на одинаковом расстоянии относительно плоскости симметрии, и максимальной величины достигает в центре изделия. При $v = 0.2$ (рис. 4в) фронт стеклования зарождается на краю изделия и распространяется внутрь изделия, принимая наибольшие значения внутри изделия. Сравнение с полученными ранее результатами (рис. 2) показывает, что основные закономерности распространения фронтов стеклования сохраняются вне зависимости от конкретного вида зависимости $T_g(\alpha)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Coat. Technol. 1990. V. 62. № 783. P. 35.
2. Deng Y., Martin G.C. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 5141.
3. Gorovaya T.A., Korotkov V.N. // Polym. Reaction Eng. 1995. V. 3. № 1. P. 65.
4. Манелис Г.Б., Смирнов Л.П. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 3. С. 354.
5. Gorovaya T.A., Korotkov V.N. // Composites A. 1996. V. 27. № 10. P. 953.
6. Havlicek I., Dusek K. // Crosslinked Epoxies / Ed. by Sedlacek B., Kahovec J. New York: Walter de Gruyter, 1987. P. 417.

7. Rabinovich E. // Trans. Faraday Soc. 1937. V. 33. № 9.
8. Williams M.S., Landel R.F., Ferry J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3701.
9. Nielsen L.E. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1969. V. 3. № 1. P. 69.
10. Simon S.L., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. P. 461.

Macrokinetics of Glass Formation during the Cure of Polymer Composites

T. A. Gorovaya and V. N. Korotkov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The process of curing of a polymer composite is modeled with an allowance for the diffusion control of the reaction rate. Simple relationships are derived for the case of glass formation described with neglect of the initial inhomogeneous temperature distribution. The diffusion control leads to a significantly nonmonotonic variation of the temperature across a thick sample in the course of cure. It is established that there are three possible variants of development of the glass formation process, which approximately correspond to the three essentially differing types of development of the temperature-conversion field. At a low heating rate, the glass formation front propagates from inside of the sample, while at a high rate, the front propagates from outside into the material. For the medium heating rate, there are two symmetric regions in the sample from which the front of glass transition spreads both inward and outward.