

К. Г. Седачова, Т.А. Манько

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЗАСТОСУВАННЯ
СЕЛЕКТИВНОГО ІНФРАЧЕРВОНОГО НАГРІВУ
ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ВИРОБІВ З СКЛОПЛАСТИКІВ**

Анотація. Використання сучасних методів тверднення композитів потребує застосування селективного ІЧ нагріву, що дозволяє отримати склопластики з високими фізико-механічними характеристиками. Існуючі методи отвердіння склопластиків базуються на конвективному нагріві, дана методика не може забезпечити високий ступінь отвердіння композиту та вимагає значних витрат енергії при довгій тривалості процесу, тому, з метою зменшення енергетичних затрат, при виготовленні зразків з ПКМ, в роботі використано селективний метод ІЧ нагріву. В роботі запропоновано математичну модель, що дозволяє без проведення експерименту визначити ступінь полімеризації композитів у заданий час та при різних способах твердіння.

Ключові слова: епоксидне сполучне, полімер, склопластик, інфрачервоне випромінювання, отверднення композиції, селективний метод.

Постановка проблеми. Аналіз перспектив розвитку аерокосмічної техніки свідчить про збільшення кількості композитів у конструкціях літальних апаратів. Ця тенденція ставить виробників перед необхідністю модернізації технологічних процесів. Насамперед, це стосується зниження витрат енергії та скорочення часу на отвердіння полімерних зв'язуючих без зниження якості матеріалу [1]. Традиційні технології отвердження ґрунтуються на конвективному нагріві. Але низька теплопровідність полімерів і температурні градієнти, що виникають в процесі отвердження останніх, тривалі.

Необхідність в альтернативних технологіях полімеризації у виробках з ПКМ пов'язана не тільки з багатостадійністю традиційних процесів, але й з високими енергетичними затратами [2]. В даний час з метою інтенсифікації процесу отвердження композитів застосовують використання інфрачервоного випромінювання у процесі формування та отвердіння виробів.

При використанні селективного ІЧ-випромінювання, рахунок зонального включення джерел, і навіть спрямованого впливу променів, забезпечується максимальна рівномірність передачі енергії об'єкту складної форми.

Селективний ІЧ-нагрів інтенсифікує процес отвердіння завдяки впливу квантів енергії $h\nu$ на розвиток хімічних реакцій між макромолекулами, тобто виникають фотохімічні процеси взаємодії. Це дозволяє знизити енергоспоживання та покращити технологічний контроль. Завдяки більш рівномірному прогріву, збільшується однорідність мікроструктури отвердженого ПКМ. У роботі розроблено математичну модель, що описує процес отвердіння зв'язуючих при реалізації селективного ІЧ-нагріву.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За останні роки в науковій літературі з'явилося багато інформації про застосування математичного моделювання до вибору раціональних технологічних режимів отвердіння композицій та проектування відповідного обладнання.

Розглянуті задачі були пов'язані з полімеризацією термореактивних зв'язуючих у склопластиках [3]. Отвердіння виробів з полімерних композиційних матеріалів методом гарячого пресування [4], процесом затвердіння виробів з полімерних композиційних матеріалів методом вакуумного автоклавного формування в технологічному пакеті, методом розрахунку оптимальних режимів отвердіння композитів.

В роботі [5] проведено порівняльний аналіз різних формулювань математичних моделей, що встановлюють взаємозв'язок тепломасообміну та теплових полів під час отвердіння випромінюванням на основі рівняння Нав'є-Стокса [6]. Показано основні особливості моделей залежно від властивостей речовини, що нагрівається, її агрегатного стану, мети дослідження та інших факторів.

Мета дослідження. Завдяки розробці чисельних методів, таких як метод кінцевих різниць і метод кінцевих елементів (МКР і МКЕ), відкрилися нові можливості більш повного обліку фізичних особливостей досліджуваних процесів. У багатьох випадках найбільш плідним виявився підхід до математичного моделювання нелінійних та нестационарних фізичних процесів із використанням методу кінцевих елементів.

Викладення основного матеріалу дослідження. Процес полімеризації композиту в часі можна представити за допомогою функції стану $s(t)$, яка дорівнює одиниці на початку процесу при $t=0$, і нулю в кінці. Функція $s(t)$ показує, яка частина молекул композиту не полімеризована.

Процес отвердіння характеризується певною швидкістю полімеризації v , яка показує, яка частина композиту синтезується в одиницю часу. Якщо відома швидкість полімеризації v , то рівняння стану композиту можна записати у такому вигляді:

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

Структуру швидкості v подати у вигляді суми двох швидкостей:

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

де v_1 – швидкість реакції, що обумовлена температурою тіла; v_2 – швидкість реакції, що обумовлена інфрачервоним опроміненням.

Механізм, що пояснює кінетику швидкості реакції v_1 , запропонував Арреніус [7]. Згідно з цим, для будь-якої хімічної реакції або будь-якої зміни агрегатного стану повинні подолати енергетичний бар'єр, який називається енергією активації. Кількість речовин, що мають енергію вище за енергію активації, залежить від її температури. Їх можна знайти за допомогою розподілу Больцмана. Частина речовин, що має енергію вище енергії активації, викликає необхідну реакцію. Величина цієї частини залежить від концентрації, тобто величини $s(t)$, що можна виразити формулою:

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

де k_1 – константа, що показує швидкість реакції при максимальній концентрації задіяних речовин, що вступають у реакцію ($s(t) = 1$).

Константа швидкості реакції залежить від абсолютної температури та визначається формулою Арреніуса.

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

де a_1 – константа; T – абсолютна температура у градусах Кельвіна (К); R – універсальна газова постійна (8,31 Дж/К); E_a – енергія активації речовин, що виражається в одиницях Дж/моль.

Швидкість реакції v_2 , що обумовлена інфрачервоним випромінюванням, залежить від потужності інфрачервоного випромінювання, концентрації речовини, що ще не прореагувала, і її можна представити в наступному вигляді:

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

де C – константа, що показує, яка частина випромінювання призводить до реакції полімеризації; q – потужність випромінювання у Вт.

Слід зазначити, що інфрачервоне випромінювання використовується як для інтенсифікації реакції полімеризації, так й для розігріву зразка до заданої температури. При цьому необхідність підтримки заданої температури є стримуючим фактором підвищення потужності випромінювання з метою прискорення швидкості реакції полімеризації. Це обмеження можна обійти, застосувавши штучне охолодження зразка, наприклад, шляхом обдування його повітрям.

Щоб визначити, як промениста енергія витрачається для розігріву зразка,

необхідно використовувати рівняння теплообміну.

Нехтуючи перерозподілом тепла всередині зразка завдяки теплопровідності, рівняння теплообміну запишемо як:

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

де ρ – щільність композиту; c – теплоємність композиту; a_3 – константа, що характеризує процес охолодження композитного зразка внаслідок теплообміну; T_0 – температура навколишнього середовища у градусах Кельвіна; T – температура композиту як функція часу; a_4 – константа, що характеризує втрату тепла внаслідок теплового випромінювання; t – час.

Зважаючи на те, що процес нагріву повільний або температура зразка постійна, перший член у рівнянні (6) малий і ним можна знехтувати. Також можна знехтувати і третім членом, оскільки втрати тепла внаслідок випромінювання зазвичай при температурах, близьких до нормальних, набагато менші, ніж втрати тепла внаслідок теплообміну. В результаті рівняння (6) можна подати у вигляді:

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

Підставивши вираз для q з рівняння (7) до рівняння (5), отримаємо:

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

де a_2 – константа, що є добутком констант s і a_3 з рівнянь (5) і (7).

Складаючи вирази для величин швидкостей реакції в рівнянні (1), отримуємо диференціальне рівняння стану композиту:

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

Розділяючи змінні в рівнянні та проводячи інтегрування, отримуємо:

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

Рівняння (10) є рівнянням стану. Воно включає три константи (a_1 , a_2 і E_a), які можна визначити експериментально.

Експериментальне визначення констант рівняння стану

Константи рівняння стану a_1 , a_2 та E_a можна визначити в результаті наступного експерименту. Проводилася полімеризація зразків композиту за трьома процесами. Позначимо номер процесу літерою j . Режим всіх трьох процесів можна виразити так:

- вільний підйом до $t^0 = 80^\circ\text{C}$;
- витримка при $t^0 = 80^\circ\text{C}$ протягом A_{1j} хвилин;
- вільне піднесення до $t^0 = 120^\circ\text{C}$;

- витримка при $t^0 = 120^\circ\text{C}$ протягом A_{2j} хвилин;
- вільне піднесення до $t^0 = 160^\circ\text{C}$;
- витримка при $t^0 = 160^\circ\text{C}$ протягом A_{3j} хвилин.

Температури експериментів, включаючи початкову $t_0 = 20^\circ\text{C}$, можна задати за допомогою вектора t_p для градусів Цельсія і T_p для градусів Кельвіна, а час проведення – за допомогою матриці:

$$t_p = \begin{Bmatrix} 20 \\ 80 \\ 120 \\ 160 \end{Bmatrix}, T_p = \begin{Bmatrix} 293 \\ 353 \\ 393 \\ 433 \end{Bmatrix}, \quad (11)$$

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

Процеси відрізнялися тим, що у першому їх нагрів здійснювався конвективним способом, тоді як у другому і третьому – за допомогою інфрачервоного випромінювання різного спектрального складу. Після полімеризації зразки піддавалися спектральному аналізу, результати якого наведено на рисунку (1).

Результати спектрального аналізу показали, що для світла, хвильове число якого близько до 2900 1/см , спостерігається максимум поглинання. Освітлення при проведенні полімеризації зразків за другою та третьою технологіями здійснювалося за допомогою світла з хвильовим числом, також близьким до 2900 1/см , причому в третій технології спектр випромінювання за допомогою фільтрів був ще більш наближений до цього хвильового числа. Матриця A з формули (14) показує, що час полімеризації різко зменшується з наближенням частоти освітлення до хвильового числа 2900 1/см . Це свідчить, що енергія фотонів світла з хвильовим числом 2900 1/см є енергією активації реакції полімеризації.

Енергію фотона можна обчислити за формулою Ейнштейна:

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

де E_ϕ – енергія фотона; h – постійна Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$); ν – частота світла.

Частота світла ν через хвильове число ρ виражається формулою:

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

де c – швидкість світла ($c = 299\,800 \text{ км/с}$).

Щоб отримати енергію активації реакції, необхідно енергію фотона помножити на число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$). В результаті цих обчислень

отримаємо енергію активації реакції полімеризації, яка становить $E_a = 34,7 \text{ кДж/моль}$.

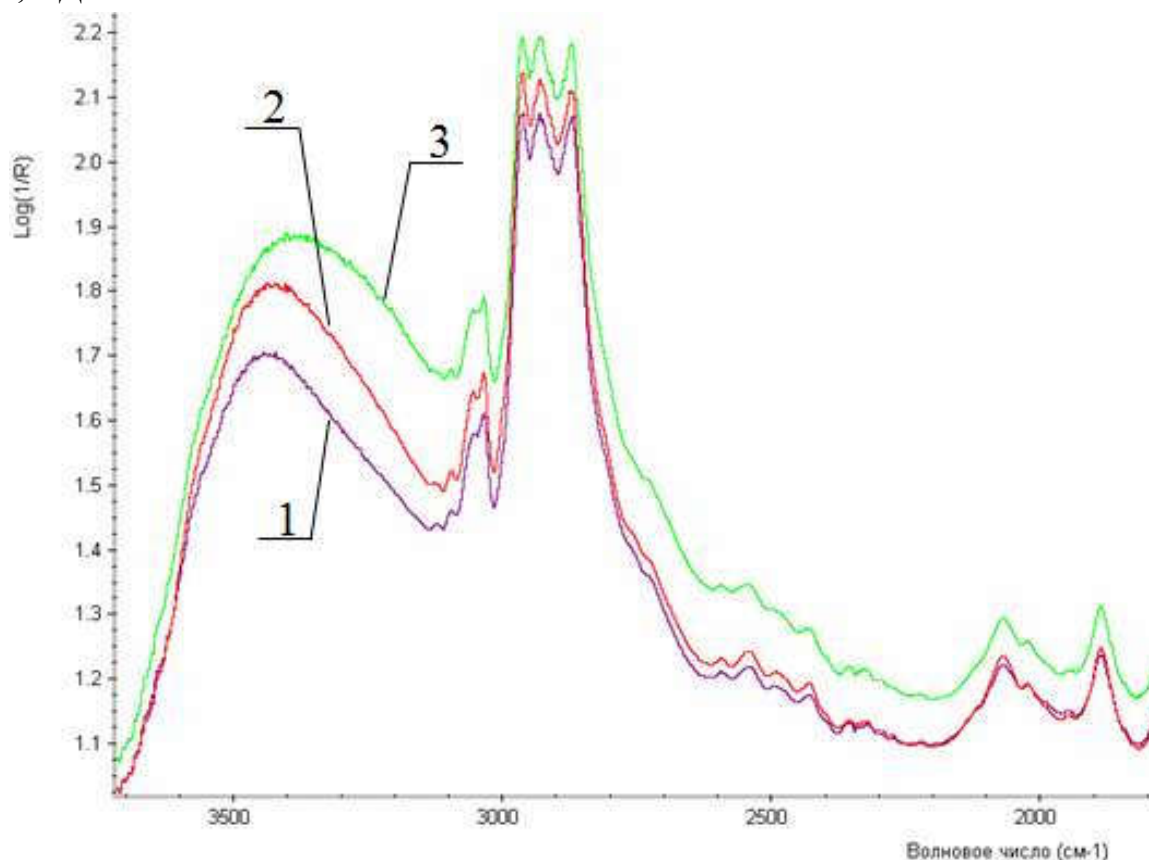


Рисунок 1 – Результати спектрального аналізу зразків, отверджених різними способами: 1 – процес; 2 – процес; 3 – процес

Для визначення константи a_1 скористаємося результатами полімеризації композиту за першим процесом. Так як для цього процесу інфрачервоний нагрів відсутнє, то $a_2 = 0$ і рівняння стану (10) набуде вигляду:

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

Константу a_1 можна винести за знак інтеграла. Зважаючи на те, що експонента ніколи не досягає нуля, необхідно визначити, за якої концентрації неполімеризованих молекул процес вважається завершеним. Припускаємо, що процес завершується при $S = 0,01$. Отримаємо рівняння для визначення a_1 :

$$a_1 = \frac{-\ln 0.01}{\exp \int_0^t (\sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)}) dt}. \quad (16)$$

Вона представляється як сума шести інтегралів, які розбиваються на дві групи. У групі із трьох інтегралів із постійною температурою інтеграли легко

обчислюються, а в групі із трьох інтегралів із температурою, що змінюється у часі за лінійним законом, інтегрування необхідно проводити чисельно.

Константи a_2 для другого та третього процесів відрізняються. Їх можна виразити з рівняння стану (10):

$$a_2 = \frac{-\ln 0.01 - a_1 \int_0^t (\sqrt{T(t)} s(t) \exp \frac{-E_a}{RT(t)}) dt}{\int_0^t (T(t) - T_0) dt}. \quad (17)$$

Проміжок інтегрування інтегралів із формул (16) та (17) розбиваються на шість частин і самі інтеграли.

Результати інтегралів дають числове значення констант a_1 , a_2 - для другого процесу і a_2 - для третього.

Таким чином, всі три константи, що входять до рівняння стану (10), можливо визначити. Це дає змогу розрахувати ступінь полімеризації композиту будь-якої миті часу при різних сценаріях полімеризації.

Рівняння стану (10) з визначеними константами є математичною моделлю процесу полімеризації. Воно дозволяє теоретично, не проводячи натурних експериментів, прогнозувати результат полімеризації за різних температур і часу в елементах сценарію полімеризації.

При зміні складу композиту або конструкції з нього, а також параметрів інфрачервоного випромінювання необхідно знову експериментальним шляхом визначити три константи, після чого сценарій оптимального полімеризації процесу підбирається теоретично.

Висновки. На підставі класичних рівнянь та рівняння Арреніуса запропонована математична модель, що описує процес полімеризації композиту при спільній дії теплового потоку, селективного інфрачервоного випромінювання та зміни фізико-механічних характеристик матеріалу при затвердінні.

Розроблена математична модель процесу полімеризації дозволяє теоретично визначити, не проводячи натурних експериментів, ступінь полімеризації композиту будь-якої миті за різних способів затвердіння.

У математичній моделі розроблено спосіб визначення параметрів затвердіння, якими можна скористатися при встановлених режимах ІЧ випромінювання та застосування селективних фільтрів.

Виявлені закономірності та запропонована математична модель дозволяють прогнозувати перебіг процесів полімеризації при значній її інтенсифікації в тонкостінних склопластиках з метою отримання матеріалу з покращеними фізико-механічними характеристиками.

Запропонований метод математичної моделі підтверджується результатами експериментальних досліджень.

ЛІТЕРАТУРА

1. Копань В. С. Композиційні матеріали. – К.: Унів.вид-во «Пульсари», 2004. – 200 с.
2. Чернишов Є. О. Романов А. Д. Современные технологии производства изделий из композиционных материалов. / Современные наукоемкие технологии, 2014. № 2. С. 46-51.
3. Микроволновая обработка термореактивных и термопластических полимеров / Г.А. Морозов, О.Г Морозов, А.Р. Насубулин, Р.Р. Самубулин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2011. — Том. 14, номер. 3. - С. 114 — 121.
4. Дмитриев, О.С. Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, С.В. Пономарев // Вестник ТГТУ. — 1998. Т. 4, № 4. — С. 390 — 399.
5. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. — М.:ФИЗМАТГИЗ, 1963. — 1108 с.
6. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье – Стокса / В.И. Полежаев, А.В. Бунэ, Н. А. Вerezуб и др. – М.: Наука, 1987. - 256 с.
7. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. — М.: Мир, 2000. — 176 с.

REFERENCES

1. Kopan V.S. Kompozytsiini materialy. [Composite materials] – K.: Univ.vyd-vo «Pulsary», 2004. – 200 s.
2. Chernishov E. O., Romanov A. D. Sovremennyye tekhnologii proizvodstva izdeliy iz kompozitsionnykh materialov. / Sovremennyye naukoemkiye tekhnologii. [Modern technologies for the production of products from composite materials. / Modern high technologies] 2014. № 2. S. 46-51.
3. Mikrovolnovaya obrabotka termoreaktivnykh i termoplastichnykh polimerov [Microwave processing of thermosetting and thermoplastic polymers] / G.A. Morozov, O.G. Morozov, A.R. Nasybullin, R.R.Samigullin // Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskie sistemy. — 2011. — Vol. 14, no. 3. - Pp. 114 — 121.
4. Dmitriev, O.S. Mathematical modeling of the curing process of products from polymer composite materials by hot pressing [Mathematical modeling of the curing

process of a product made of polymer composite materials by hot pressing] / O.S. Dmitriev, S.V. Mishchenko, S.V. Ponomarev // Vestnik TSTU. - 1998. V. 4, No. 4. - C. 390 - 399.

5. Tables of integrals, sums, series and products [Tables of integrals, sums, series and products] / I.S. Gradshteyn, I.M. Ginger. - M.: FIZMATGIZ, 1963. - 1108 p.

6. Mathematical modeling of convective heat and mass transfer based on the Navier-Stokes equations [Mathematical modeling of convective heat and mass transfer based on the Navier-Stokes equations] / V.I. Polezhaev, A.V. Bune, N. A. Verezub and others - M.: Nauka, 1987. - 256 p.

7. Stiller V. Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics [Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics]. — M.: Mir, 2000. — 176 p.

Received 16.02.2022.

Accepted 21.02.2022.

Mathematical model of selective infrared heating application in the manufacture of glass-plastic products

Today's information resources offer a variety of rational composite structures hardening methods and equipment design for these processes. In parallel, there is literature that offers the mathematical modeling of the hardening process of polymer composite materials.

Due to the complexity and long duration of the structures polymerization process, there is a need to create a mathematical model for polymerization results predicting, using different temperatures and infrared radiation (including selective) time.

Performed the comparative analysis of different mathematical models based on the Navier-Stokes equation. Owing to the development of numerical methods, such as the finite difference method and the finite element method (MCR and FEM), new opportunities have opened up for a more complete physical features calculations of the studied processes. The polymerization process of the composite in time can be represented by the state function $s(t)$, which is equal to one at the beginning of the process at $t = 0$, and zero at the end. The hardening process is characterized by a certain polymerization rate v , which shows which part of the composite is synthesized per unit time.

A mechanism explaining the kinetics of the reaction rate v_1 was proposed by Arrhenius. Accordingly, for any chemical reaction or any change in the physical state of the body, the molecules must overcome the energy barrier, which is called the activation energy.

After analyzing the classical equations, a mathematical model was proposed, which describes the process of hardening the composite material under the combined action of heat flux and infrared radiation. A method for determining the parameters of a mathematical model based on the results of experimental research is proposed. A method of accounting for the parameters of infrared radiation in the presented mathematical model, which can be used for the selected spectrum of the radiation and the filters was used. Based on the Arrhenius Equation, a mathematical model was developed that describes the process of changing the physical and mechanical characteristics of composites during hardening. Having determined the constants of

the curing process a_1 , a_2 and E_a - the activation energy of the polymerization reaction, it is possible to estimate the degree of hardening of the composite at any time.

Сєдачова Катерина Григорівна - викладач, Фаховий коледж ракетно-космічного машинобудування Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Манько Тамара Антонівна - доктор технічних наук, професор, професор кафедри Технології виробництва Фізико-технічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара.

Siedachova Kateryna - teacher, Rocket-and-Space Engineering College of Oles Honchar Dnipro National University.

Manko Tamara - Doctor of Technical Sciences, professor, professor of the Department of Production Technology of the Faculty of Physics and Technology, Oles Honchar Dnipro National University.