

УДК 665.652.2:52.08

**ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ
ОТВЕРЖДЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

С.В. Мищенко¹, А.О. Дмитриев¹, С.О. Дмитриев²

*Кафедры: «Автоматизированные системы и приборы» (1);
«Физика», ТГТУ (2)*

Ключевые слова и фразы: информационно-измерительная система; измерительное устройство; композит; отверждение; реологические характеристики; термореактивное связующее.

Аннотация: Рассматривается метод и созданная на его основе информационно-измерительная система для определения реологических характеристик связующих при отверждении композитов. Информационно-измерительная система построена на базе персонального компьютера и встроенных адаптеров аналогового ввода/вывода и предназначена для управления экспериментом, сбора и обработки экспериментальных данных, ведения банка данных, решения обратных задач теплопроводности, кинетики и реологии. Измерительное устройство информационно-измерительной системы позволяет проводить исследования реологических характеристик связующих в диапазоне температур 20...270 °С под давлением на образец до 1 МПа.

Основным инструментом научных работников, проектировщиков и инженеров на современном этапе все чаще становятся бурно развивающиеся в последние годы информационно-измерительные системы (ИИС). Особенно актуальны ИИС при исследовании процессов и материалов, обладающих большим количеством измеряемых параметров и требующих получения и обработки больших объемов информации. Таким процессом является отверждение полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1].

Полимерные композиты на основе термореактивных связующих в настоящее время являются одними из наиболее перспективных конструкционных материалов. Необходимым условием высокого качества изделий из ПКМ является оптимальный технологический процесс их получения, спроектировать который возможно только на основе методов математического моделирования. Это обстоятельство предъявляет повышенные требования к полноте и точности определения параметров математических моделей процесса отверждения ПКМ.

До недавнего времени при расчете температурно-временного режима отверждения ПКМ в математической модели учитывали только процессы теплопереноса и химической кинетики. При горячем прессовании ПКМ под технологическим давлением имеет место также течение связующего, которое существенно влияет на температурно-временной режим отверждения. Поэтому актуальным является разработка метода и измерительного устройства для определения реологических характеристик связующего в процессе отверждения ПКМ.

Реологические характеристики связующего, к которым относятся энергия активации вязкого течения $E_{\mu}(\beta)$ и структурная составляющая вязкости $\tilde{\mu}(\beta)$, существенно зависят от температуры и степени отверждения. Для исследования сложных зависимостей характеристик процесса отверждения полимерных композиционных материалов, необходимо использовать специальные методы, основанные на переработке большого объема экспериментальной информации, сбор которой без автоматизации эксперимента, дальнейшей численной обработки и систематизации данных невозможен. Поэтому для экспериментального исследования реологических характеристик связующих возникает необходимость построения информационно-измерительной системы как комплекса аппаратных средств, математического, алгоритмического, программного, информационного и организационного обеспечений.

Основу математического обеспечения ИИС составляет метод определения реологических характеристик связующего при экспериментальном исследовании процесса отверждения [2]. Метод заключается в использовании уменьшения толщины образца $L(t)$, экспериментально измеренной в режиме монотонного повы-

шения температуры $T(t)$, и течения связующего под приложенным к образцу усилием F в процессе отверждения. При этом необходимо иметь данные об изменении толщины образца $L(t)$, полученные при отверждении одного и того же исследуемого материала по двум различным температурно-временным режимам $T_1(t)$, $T_2(t)$. Причем определение реологических характеристик связующего необходимо проводить в одном эксперименте отверждения с определением теплофизических и кинетических характеристик композитов, необходимых для расчета реологических характеристик.

Математическая модель организации экспериментального исследования, соответствующая модели неограниченной пластины с изменяющейся толщиной L , представляет собой систему дифференциальных уравнений теплопроводности, кинетики отверждения и течения связующего. На основе математической модели разработан метод, и получены соответствующие расчетные формулы для определения реологических характеристик.

Вследствие того, что структурная составляющая вязкости связующего $\tilde{\mu}(\beta)$ является функцией степени отверждения β , экспериментальные данные $T_1(t)$, $T_2(t)$, $L_1(t)$, $L_2(t)$ приводятся к одному аргументу β .

Энергия активации вязкого течения в этом случае имеет вид

$$E_{\mu}(\beta) = R \frac{\ln \left\{ \left(\frac{L_2(t(\beta))}{L_1(t(\beta))} \right)^3 \frac{F_2 S_1^2 L_1'(t(\beta))}{F_1 S_2^2 L_2'(t(\beta))} \right\} \cdot T_{cp1}(t(\beta)) \cdot T_{cp2}(t(\beta))}{T_{cp1}(t(\beta)) - T_{cp2}(t(\beta))}, \quad (1)$$

структурная составляющая вязкости связующего –

$$\tilde{\mu}(\beta) = \frac{1}{B} \exp \left[\frac{T_{cp2}(t(\beta)) \ln \left(\frac{L_2'(t(\beta))}{16 L_2(t(\beta))^3} \frac{S_2^2}{F_2} \right) - T_{cp1}(t(\beta)) \ln \left(\frac{L_1'(t(\beta))}{16 L_1(t(\beta))^2} \frac{S_1^2}{F_1} \right)}{T_{cp1}(t(\beta)) - T_{cp2}(t(\beta))} \right]. \quad (2)$$

В случае, если энергия активации вязкого течения E_μ уже известна, структурную составляющую вязкости связующего $\tilde{\mu}(\beta)$ можно вычислить на основе одного температурно-временного режима $T_{cp}(t)$ по формуле

$$\tilde{\mu}(\beta) = -16 \frac{L(t(\beta))^3 F}{B L'(t(\beta)) S^2} \exp\left(-\frac{E_\mu}{RT_{cp}(t(\beta))}\right). \quad (3)$$

Формулы (2), (3) содержат неизвестную константу B , которая может быть определена дополнительными исследованиями с помощью специального оборудования или определяться совместно с $\tilde{\mu}(\beta)$, как комплексная эффективная вязкость связующего $\tilde{\mu}_{||}(\beta) = B\mu(\beta)$.

Для повышения точности расчета двух характеристик $E_\mu(\beta)$ и $\tilde{\mu}(\beta)$ из формул (1), (2) на основе метода наименьших квадратов получены соответствующие расчетные формулы, использующие результаты нескольких экспериментов (трех и более).

Способ определения реологических характеристик по изменению толщины образца $L(t)$ при отверждении ПКМ позволяет учитывать влияние характера наполнителя, давления, соотношения ингредиентов и других факторов на кинетику течения и отверждения.

На основе полученных расчетных формул с применением сглаживающих сплайнов и квадратурных формул разработаны алгоритмы и программы для обработки экспериментальных данных.

Алгоритмы расчета реологических характеристик $E_\mu(\beta)$ и $\tilde{\mu}(\beta)$ построены по принципу, который заключается в пересчете временных зависимостей толщины $L_i(t)$ нескольких экспериментов ($i = 1, 2, \dots$) на единую сетку аргумента – степени отверждения β_{1j} , т.е. $L_i(t_i(\beta_1(t_1)))$ ($i = 1, 2, \dots$). Для расчета реологических характеристик используются две или более временных зависимостей толщины $L_i(t)$. Вследствие того, что расчетные формулы предусматривают использование экспериментальных функций, выраженных относительно степени отверждения, возни-

кает необходимость приведения их к единой сетке аргумента – степени отверждения β_j . Для этого одна из экспериментальных временных зависимостей толщины $L_i(t)$, имеющая наибольшее значение полного теплового эффекта $Q_{\text{п}}$, например, $L_1(t)$, принимается за базовую, для которой известны соотношения между временем и тепловым эффектом $t(Q)$ или отнесенные к полному тепловому эффекту $Q_{\text{п}}=Q(t_k)$ соотношения между временем и степенью отверждения $t(\beta)$. Взяв в качестве аргумента $\beta_1(t) = \frac{Q_1(t)}{Q_{\text{п}}}$, другие экспериментальные функции $L_i(t)$ ($i = 2, 3, \dots$ – номер эксперимента) интерполируются сплайном на той же сетке. Одновременно с пересчетом $L(t)$ определяются среднеинтегральные температуры $T_{\text{ср}i}(t)$ ($i = 2, 3, \dots$). В результате получим табличные зависимости толщины $L_i(t)$ и среднеинтегральной температуры $T_{\text{ср}i}(t)$ на единой сетке аргумента β_1 , т.е. $L_i(t_i(\beta_1(t_1)))$ и $T_{\text{ср}i}(t_i(\beta_1(t_1)))$ ($i = 1, 2, 3, \dots$), используемые для вычисления энергии активации вязкого течения E_{μ} и структурной составляющей вязкости $\tilde{\mu}(\beta)$.

Исследование реологических, теплофизических и кинетических характеристик композитов рационально проводить в условиях одномерного, одностороннего нагрева образца плоской формы. Односторонний нагрев образца с тепловой изоляцией противоположной стороны позволит вдвое уменьшить расход исследуемых материалов, а тепловая изоляция боковой поверхности – создать температурное распределение в образце конечных размеров, близкое к температурному полю неограниченной пластины.

Аппаратно-техническое обеспечение ИИС процесса отверждения ПКМ построено на базе персонального компьютера, позволяющего автоматически проводить все операции, связанные с проведением экспериментов и расчетом свойств ПКМ. Оно включает в себя измерительное устройство, блок предварительного усиления, блок питания и персональный компьютер (ПЭВМ) со встроенными адаптерами аналогового ввода/вывода. Измерительное устройство, блоки усиления и питания являются специальной разработкой ИИС. Структура построения ИИС представлена на рис. 1.

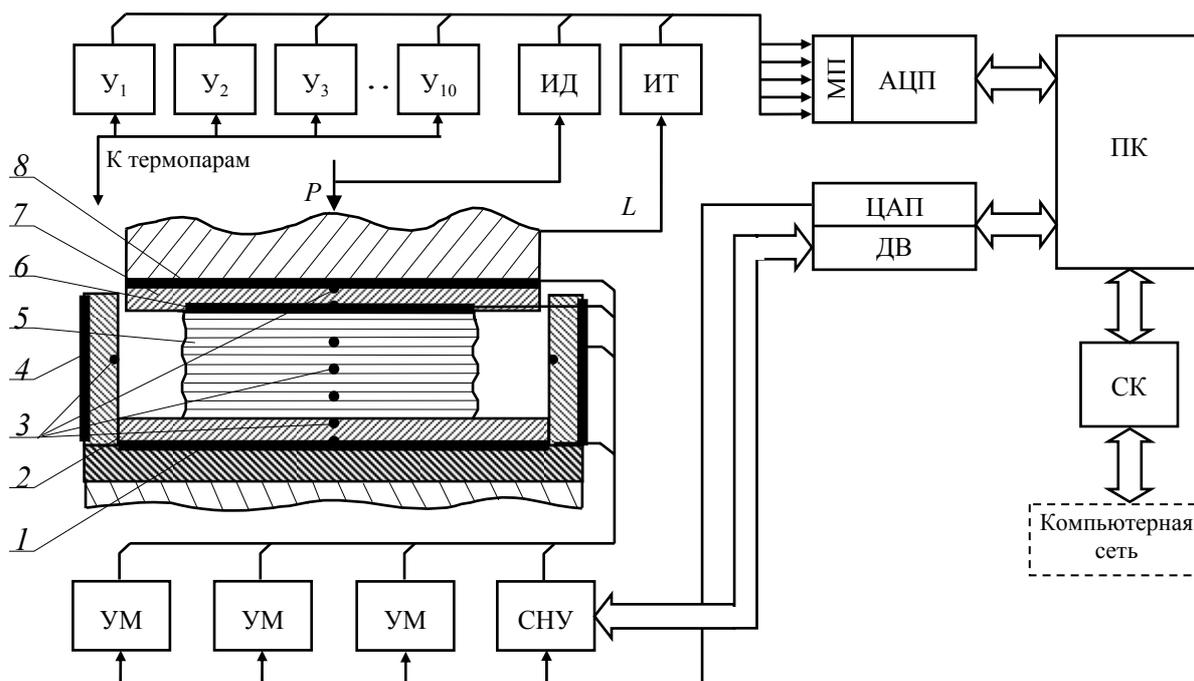


Рис. 1. Структурная схема ИИС процесса отверждения ПКМ

1 – нижний охранный нагреватель; 2 – подложка нижнего нагревателя; 3 – точки заделки термопар; 4 – боковой охранный нагреватель; 5 – исследуемый образец; 6 – основной нагреватель; 7 – подложка верхнего нагревателя; 8 – верхний охранный нагреватель; У – усилитель постоянного тока; ИТ – измеритель толщины; ИД – измеритель давления; ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ДВ – дискретный вывод; МП – мультиплексор; УМ – усилитель мощности; СНУ – стабилизатор напряжения управляемый; ПК – персональный компьютер; СК – сетевая карта

Измерительное устройство ИИС построено по принципу калориметра и реометра сжатия, имеющего возможность создания и измерения давления на образец при его нагреве и отверждении, а также измерения его толщины во времени, что позволило в одном эксперименте совместно с теплофизическими характеристиками определять реологические характеристики связующего при продольном течении. Конструкция измерительного устройства позволяет проводить исследования в диапазоне температур 20...270 °С под давлением на образец до 1 МПа.

Для реализации однонаправленного переноса тепла в исследуемом образце, а также поддержания адиабатических условий и специального температурного режима нагрева в измерительном устройстве предусмотрены основной и три охранных адиабатических нагревателя. Для их управления в ИИС разработаны че-

тыре цифровых автоматических ПИД-регулятора. С помощью аппаратного и программного обеспечения ИИС в измерительном устройстве организуется нагрев исследуемого образца, и измеряются во времени следующие величины: время, напряжение нагревателя, температура в 2–5 точках по толщине образца, толщина образца и давление на образец.

Использование математических моделей, методов и алгоритмов позволило создать программное обеспечение и разработать удобный программный интерфейс пользователя [3]. Прикладное программное обеспечение представляет собой комплекс программных модулей, выполняющих операции над экспериментальными данными. По типу решаемых задач все прикладное программное обеспечение подразделяется на следующие модули:

1) программную оболочку, которая производит распределение данных от различных модулей в модуль ведения базы данных и обратно;

2) модуль управления экспериментом, который служит для ввода исходной информации об эксперименте, управления проведением эксперимента, сбора экспериментальной информации и вывода ее в базу данных;

3) модули расчета, которые решают задачи определения теплофизических, кинетических и реологических характеристик на основе информации, полученной модулем управления экспериментом [3, 4];

4) модуль имитационного моделирования, который позволяет проводить имитационное моделирование с целью тестирования модулей расчета и определения оптимальных условий проведения экспериментов;

5) вспомогательные модули, которые содержат модуль ведения базы данных, модули коррекции экспериментальных данных, модуль просмотра и вывода информации.

Информационное обеспечение ИИС процесса отверждения ПКМ предназначено для хранения и передачи экспериментальной и расчетной информации между модулями системы. Оно реализовано в виде специализированной базы данных. Для удобства поиска экспериментальная информация о ПКМ в базе данных объединена в обобщенные группы и подгруппы по признаку близости их ре-

цептуры, структуры и свойств. База данных позволяет сопоставлять свойства при изменении содержания ингредиентов ПКМ и проследивать динамику их изменения.

Объектом экспериментального исследования является специально приготовленный образец, представляющий собой пакет толщиной 5...20 мм, набранный из нескольких слоев препрега исследуемого материала (например, стеклоткани, пропитанной эпоксидным связующим), вырезанных в форме квадрата со стороной 100 мм. Толщина одного слоя препрега обычно лежит в диапазоне 0,1...2 мм. Укладка слоев препрега в образце производилась сонаправленно, продольно-поперечно или диагонально-поперечно, аналогично укладке в промышленном изделии.

Для проведения исследований разработана методика и структура основной обработки экспериментальных данных в ИИС. Экспериментальное исследование и получение исходных данных для определения реологических характеристик при отверждении ПКМ заключается в нагреве образца исследуемого материала в измерительном устройстве ИИС с измерением и регистрацией изменения во времени температуры в нескольких точках по толщине образца, граничных тепловых потоков, толщины и давления. В результате обработки экспериментальных данных рассчитываются все основные параметры математической модели процесса отверждения, то есть энергия активации вязкого течения, структурная составляющая вязкости, а также теплофизические характеристики, мощность тепловыделений и кинетические параметры отверждения, необходимые для расчета реологических характеристик.

В качестве примера на рис. 2 приведены экспериментально измеренные реологические характеристики эпоксидного связующего при отверждении стеклопластика, то есть энергия активации вязкого течения $E_{\mu}(\beta)$, структурная составляющая вязкости $\tilde{\mu}(\beta)$.

Таким образом, разработан метод, и создана на его основе ИИС для определения реологических характеристик связующих при экспериментальном исследовании процесса отверждения ПКМ. Погрешности определения энергии активации

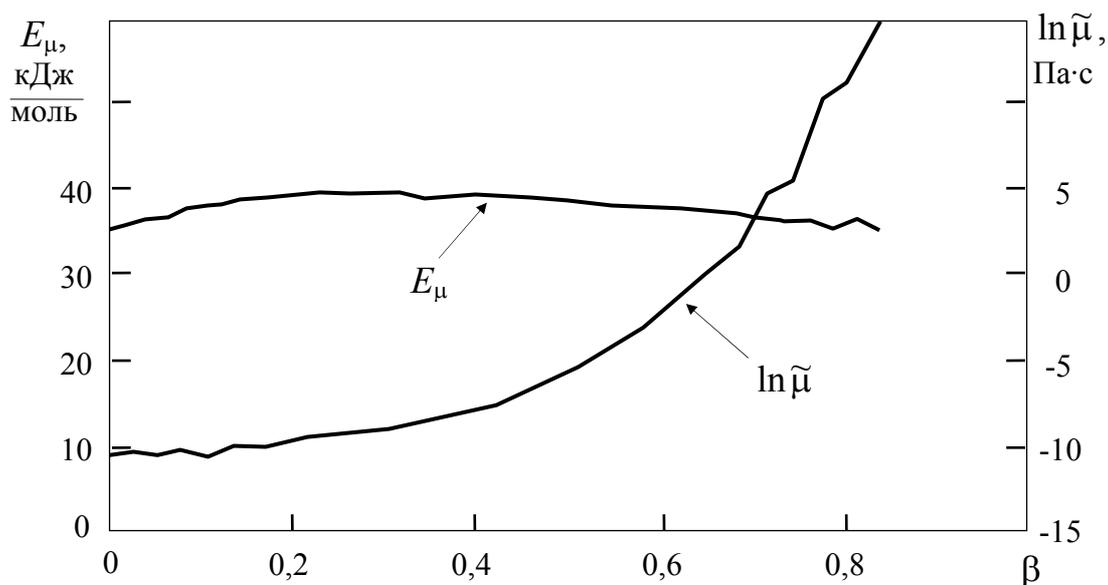


Рис. 2. Реологические характеристики связующего при отверждении стеклопластика

вязкого течения E_μ и структурной составляющей вязкости $\tilde{\mu}$ при отверждении ПКМ в оптимальной области условий проведения эксперимента составляют $\delta_{E_\mu} = 7\%$ и $\delta_{\ln \tilde{\mu}} = 9\%$, что вполне приемлемо для использования этих характеристик в расчетах технологических режимов.

Список литературы

1. Балакирев, В.С. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / В.С. Балакирев, и др.; под ред. В.С. Балакирева. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
2. Дмитриев, А.О. Метод исследования параметров течения связующего при отверждении композитов / А.О. Дмитриев, С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. – 2005. – Т. 11, № 1А. – С. 53–61.
3. Мищенко, С.В. Программное и алгоритмическое обеспечение интегрированной информационно-измерительной системы исследования и проектирования процесса отверждения полимерных композитов / С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев, А.О. Дмитриев, И.С. Касатонов // Материалы V междунар. теплофиз. школы «Те-

пифизические измерения при контроле и управлении качеством» / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2004. – Ч.2. – С. 20–22.

4. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. № 2005612803. Программа расчета параметров течения связующего при отверждении композитов / С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев, О.С. Дмитриев, заявл. и правообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2005.

COMPUTER MEASURING SYSTEM FOR DEFINITION OF RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THERMOSETTING RESIN AT CURING OF COMPOSITES

S.V. Mishchenko, A.O. Dmitriev, S.O. Dmitriev

Key words and phrases: computer measuring system; measuring device; composite; curing; rheological characteristics; thermosetting resin.

Abstract: The method and the computer measuring system for definition of rheological characteristics of resin at curing of composites are considered. The system is constructed on the basis of a personal computer and the plugin-card of analog input/output and intended for control by a course of experiment, for acquisition and processing of experimental data, for support and operation with a databank, for the solve of inverse problems of a heat transfer, a kinetics and a rheology. Measuring device of the system allows to carry out researches of rheological characteristics of resin in a range of temperatures from 20 up to 270 °C under pressure upon the sample up to 1 MPa.