

УДК 620.22:661.666

DOI:10.26661/2071-3789-2019-2-42-08

Скачков Віктор Олексійович⁽¹⁾, професор, доктор технічних наук
 Воденніков Сергій Анатолійович⁽²⁾, професор, доктор технічних наук
 Бережна Ольга Русланівна⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наук
 Нестеренко Тетяна Миколаївна⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наук
 Воляр Роман Миколайович⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наук

ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДНЕННЯ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОГО В'ЯЖУЧОГО У ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТАХ

⁽¹⁾ Інженерний інститут Запорізького національного університету

⁽²⁾ Національний університет «Запорізька політехніка»

Виконано теоретичні та експериментальні дослідження процесу тверднення феноло-формальдегідного в'язучого у вуглецевих композитах. Подано кінетичні рівняння, що враховують явища автогальмування й автоприскорення процесів тверднення та запропоновано методики визначення параметрів зазначених рівнянь.

Ключові слова: вуглецеві композити, феноло-формальдегідне в'язуче, тверднення, теоретичні та експериментальні дослідження, автогальмування, автоприскорення

Вступ. Процес тверднення є найбільш важливою операцією під час одержання вуглецевих композитів, що відповідає за фіксацію геометричної форми та розмірів виробів, а також формування цілісної структури композитів без розшарувань і пор.

Процеси тверднення в'язучих матеріалів мають три характерні стадії [1]. З позицій кінетики зручніше виділити два етапи, які відрізняються фізичним станом твердненого в'язучого. Перший етап співпадає з першою стадією тверднення. Другий етап включає другу та третю стадії тверднення і характеризується створенням і розвитком полімерної просторової сітки, одночасно в'язуче повністю втрачає в'язкість і перетворюється на в'язкопружне або вязкоеластичне тіло [2,3].

Постановка завдання. Метою досліджень є розробка моделі тверднення феноло-формальдегідного в'язучого під час одержання вуглецевих композитів і визначення розрахунково-експериментальним шляхом параметрів такої моделі.

Теоретична частина. Кінетика реакцій тверднення характеризується змінюванням хімічних, фізичних або механічних параметрів твердненого полімеру [4-6]. До хімічних параметрів слід віднести концентрацію реагентів, виділення низькомолекулярних летких речовин, молекулярну масу полімеру, що утворюється, відносну частку нерозчинної фракції гелю. Фізичними параметрами, безпосередньо пов'язаними з кінетикою тверднення в'язучого, є змінювання в'язкості в'язучого, питома теплота реакції тве-

рднення, а також змінювання модуля пружності та щільності, які зумовлено термохімічними усадками.

У загальному разі процес тверднення в'язучого можна описати кінетичним рівнянням:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\beta), \quad (1)$$

де β – поточна міра перетворення реакційноспроможних груп, τ – час процесу тверднення; k_0 – передекспонента; E – ефективна енергія активації процесу; R – універсальна газова постійна; T – температура; $f(\beta)$ – кінетична функція, яку задають у виді: $f(\beta) = 1 - \beta^n$, де n – емпірична константа.

Співвідношення (1) задовільно описує кінетику тверднення феноло-формальдегідного в'язучого, його енергія активації складає 96,0 кДж/моль.

Під час тверднення в'язучого отверджувачами з високою функціональністю на завершуючих етапах швидкість реакції знижується як за рахунок вичерпання реакційних груп, та і обмеження рухливості молекул, що призводить до фактичної зупинки такого процесу за неповної конверсії реакційних груп.

У такому разі кінетичне рівняння має вигляд:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (1 - \beta) \cdot (1 - \xi \cdot \beta), \quad (2)$$

де k – константа швидкості тверднення; ξ – безрозмірний параметр, що враховує ефект автогальмування реакції.

Процеси тверднення низки багатофункціональних реакційно спроможних олігомерів не досить точно описуються рівняннями типу (2). Як встановлено, для таких олігомерів кінцеве

значення міри перетворення є функцією температури тверднення. Тому кінетичне рівняння процесу тверднення можна записати як [7]:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot 1 - \beta \cdot 1 - \xi \cdot \beta \cdot 1 + \tilde{N} \cdot \beta, \quad (3)$$

де C, ξ – параметри, що враховують процеси автоприскорення й автогальмування відповідно.

З аналізу наведених рівнянь витікає, що рівняння (3) є найбільш загальним, та одночасно враховує чинники, які ускладнюють процес тверднення.

Експериментальна частина. Кінцевий етап процесу тверднення характеризується створенням і розвитком тривимірної сітки. Головними параметрами, що характеризують цей етап є в'язко-пружні та пружно-пластичні характеристики в'язучого, термохімічні ефекти та масові втрати (для в'язучого, що затверджується за реакцією поліконденсації).

Визначення в'язко-пружних характеристик в'язучого, що твердне, можливо з використанням ультразвукових коливань, схему установки описано у роботі [8]. Як зразок використовують композицію, що складається з P об'ємних часток армуючих елементів і $(1-P)$ об'ємних часток в'язучого.

Швидкість поширення ультразвуку визначають як:

$$V = \frac{L}{\tau - \tau_i}, \quad (4)$$

де L – довжина зразка; τ – вимірний час проходження ультразвуку; τ_i – «мертвий» час, якого обчислюють з використанням співвідношення

$$\tau_i = \frac{\tau_1 \cdot L_1 - \tau_2 \cdot L_2}{L_2 - L_1}, \quad (5)$$

де τ_1, τ_2 – час проходження ультразвуку через зразки довжиною L_1 і L_2 відповідно.

Динамічний модуль композиції, що твердне, визначають за формулою

$$E = \rho \cdot V^2, \quad (6)$$

де ρ – об'ємна щільність композиції; V – швидкість поширення ультразвуку.

Результати визначення динамічного модуля пружності під час тверднення феноло-формальдегідного в'язучого подано на рис. 1.

Як параметр тверднення використовують відносне змінювання динамічного модуля, яке для незначного змінювань щільності в'язучого можна записати у виді:

$$\beta \equiv \delta \cdot E = \frac{[\tau_0 - \tau_i]^2}{[\tau_t - \tau_i]^2}, \quad (7)$$

де $\tau(0), \tau(t)$ – початковий і поточний моменти часу тверднення відповідно.

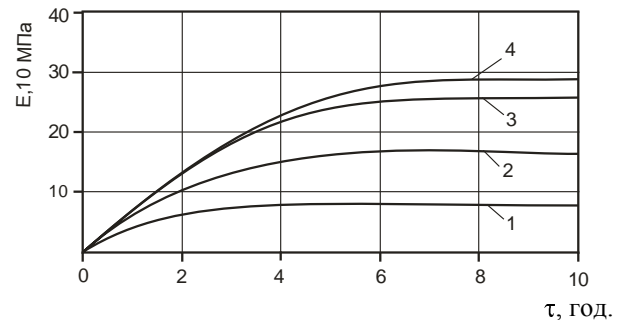


Рисунок 1 – Змінювання модуля пружності від часу нагрівання під час тверднення в'язучого СФ-010 + ГМТА (1 - 90 °C, 2 - 110 °C, 3 - 130 °C, 4 - 150 °C)

Під час тверднення в'язучого за реакцією поліконденсації відбувається виділення низькомолекулярних летких речовин, яке також характеризує міру тверднення в'язучого. Для дослідження масових втрат під час тверднення використовують термогравіметричний аналіз, суть якого полягає в безперервному контролюванні змінювання маси наважки в'язучого, що твердне, за постійної температури або постійної швидкості нагрівання.

Характерні криві змінювання маси наважки феноло-формальдегідної смоли СФ-010 з отверджувачем гексаметилентетраміном (ГМТА) наведено на рис. 2.

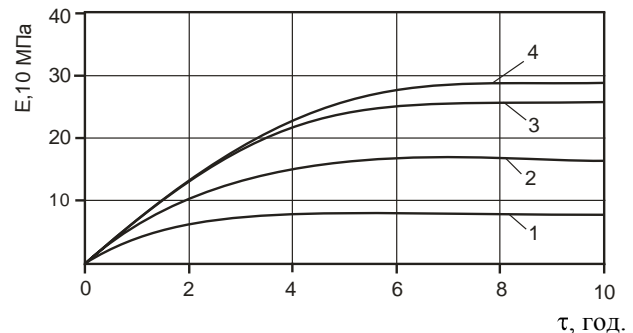


Рисунок 2 – Змінювання модуля пружності від часу нагрівання під час тверднення в'язучого СФ-010+ГМТА (1 - 90 °C, 2 - 110 °C, 3 - 130 °C, 4 - 150 °C)

Змінювання маси зразка $m(T, \tau)$ визначають як суму втрат за рахунок випаровування розчинника $m_c(T, \tau)$ і виділення летких речовин в результаті реакції поліконденсації $m_n(T, \tau)$:

$$m(T, \tau) = m_c(T, \tau) + m_n(T, \tau). \quad (8)$$

З аналізу рівняння (8) виходить, що тільки другий член його правої частини характеризує процес поліконденсації. Тому необхідно визначити його явну залежність від температури та тривалості процесу. Для цього здійснюють диференціювання цього рівняння за часом і, вико-

ристовуючи основну гіпотезу формальної кінетики [9], подають сумарну швидкість втрат маси у виді:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = k_c \cdot (m_c^{np} - m_n) \cdot k_n \cdot (m_n^{np} - m_n), \quad (9)$$

де k_c, k_n – константи швидкостей масових втрат за рахунок випаровування розчинника та реакції поліконденсації відповідно; m_c^{np}, m_n^{np} – межові масові втрати за рахунок випаровування розчинника та виділення низькомолекулярних продуктів реакції поліконденсації відповідно.

Після інтегрування рівняння (9) отримують:

$$m(T, \tau) = m_n^{r,d} \cdot [1 - \exp(-k_c \cdot \tau)] + m_n^{np} \cdot [1 - \exp(-k_n \cdot \tau)]. \quad (10)$$

Розглядаючи дослідні дані, які подано на рис. 2, з використанням методів регресійного аналізу [10] визначили значення постійних у формулах (9) і (10), що складають: $m_c^{np} = 28\%$; $m_n^{np} = 19,8\%$; $k_c = 1,54 \cdot 10^3 \cdot \exp(-6030/T)$; $k_n = 7,15 \cdot 10^3 \cdot \exp(-31086/T)$, де T – абсолютна температура.

На рис. 3 наведено криві, отримані розрахунковим шляхом з використанням рівнянь (9) і (10), а також дослідні значення для температури 90 °С. Зіставлення розрахункових і дослідних значень свідчить про можливість практичного використання вказаного підходу.

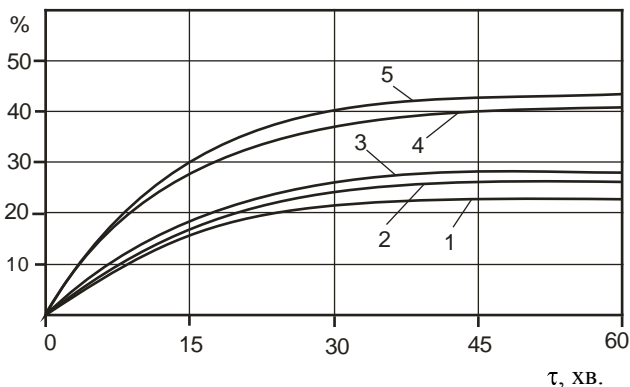


Рисунок 3 - Залежність відносного змінювання маси твердненого в'язучого (СФ-010+ГМТА) за ізоермічних умов (1 - 70 °С; 2 - 80 °С; 3 - 90 °С; 4 - 110 °С; 5 - 120 °С)

Як критерій міри тверднення можна прийняти масові втрати, зумовлені виділенням низькомолекулярних продуктів за рахунок реакції поліконденсації:

$$\beta(\tau) = m_c(T, \tau) = m_n^{np} \cdot [1 - \exp(-k_n \cdot \tau)]. \quad (11)$$

Співвідношення (9) і (10) параметрично описують різні стадії тверднення в'язучого. Приймаючи для цих співвідношень кінетичну модель в загальному вигляді (3), переходять до розробки методики визначення параметрів k, C і ξ .

Інтегруючи рівняння (3) за параметром β у межах від нуля (до β і за часом у межах від нуля до τ , отримують:

$$\exp(\delta \cdot \tau) = \frac{(C + \beta)^{\xi} - (C - \xi \cdot \beta)^{\xi}}{(C + \beta)^{\xi}}, \quad (12)$$

де $\delta = C \cdot \xi / (C + \beta)$.

Після логарифмування та нескладних алгебраїчних перетворень формулу (12) можна записати як

$$\tau = A \cdot \ln(C + \beta) - B \cdot \ln(C - \xi \cdot \beta) - D \cdot \ln(C - \beta), \quad (13)$$

де $A = C \cdot (1 - \xi) / k \cdot \delta$; $B = \xi \cdot (1 + C) / k \cdot \delta$; $D = \xi + C / k \cdot \delta$.

Приймаючи $\beta(\tau)$ у виді (13), було отримано наступні значення параметрів: $C = 1,677$; $\xi = 1,040$; $k = 0,1036 \cdot 10^{22} \exp(17898/T)$.

Тоді рівняння (3) має вигляд:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = 0,1036 \cdot 10^{22} \cdot \exp\left(\frac{17898}{T}\right) \cdot (1 - \beta) \cdot (1 - 1,677\beta) \cdot (1 - 1,040\beta). \quad (15)$$

Висновки. Розглянуто побудову моделі тверднення феноло-формальдегідного в'язучого з урахуванням процесів автоприскорення й автогальмування. Експериментальним шляхом встановлено змінювання динамічного модуля пружності та масові втрати під час тверднення феноло-формальдегідного в'язучого за умов постійної температури. Показана можливість розрахунково-експериментального визначення константи швидкості процесу тверднення та кількісних значень параметрів автоприскорення й автогальмування.

Бібліографічний перелік

1. **Термопласты** конструкционного назначения / Под ред. Е. Б.Тростянской. Москва : Химия, 1975. 240 с.
2. **Иржак В. И.,** Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. Москва : Наука, 1979. 248 с.
3. **Малкин А. Я.,** Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. Москва : Химия, 1985. 240 с.
4. **Бутковский А. Г.** Структурная теория распределенных систем. Москва : Наука, 1977. 319 с.
5. **Хан Ч. Д.** Реология в процессах переработки полимеров; пер. с англ.; под ред. Г. В. Виноградова и М. Л. Фридмана. Москва : Химия, 1979. 368 с.

6. **Виноградов Г. В.**, Малкин А. Я. Реология полимеров. Москва : Химия, 1977. 439 с.
7. **Фрейзер А. Г.** Высокопрочные полимеры. Москва : Мир, 1971. 296 с.
8. **Модели отверждения** феноло-формальдегидных связующих новолачного типа / В. А. Скачков, С. А. Воденников, О. Р. Бережная и др. *Композитные материалы*. 2011. Т.5, № 1. С. 36-40.
9. **Черепанов В. А.**, Аксенова Т. В. Химическая кинетика. Учебн. пособие. Ин-т естественных наук УрФУ. Екатеринбург : Изд-во УрФУ, 2016. 132 с.
10. **Дрейпер Н.**, Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Множественная регрессия. Москва : Диалектика, 2007. 912 с. ISBN 0-471-17082-8.

Скачков Виктор Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: skavira@ukr.net

Воденников Сергей Анатольевич, доктор технических наук, профессор кафедры машин и технологии литейного производства, Национальный университет «Запорожская политехника» (Украина, Запорожье). E-mail: s_vodennikov@i.ua

Бережная Ольга Руслановна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: berolgar@ukr.net

Нестеренко Татьяна Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

Воляр Роман Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: voron@meta.ua

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

Выполнены теоретические и экспериментальные исследования процесса отверждения феноло-формальдегидного связующего в углеродных композитах. Приведены кинетические уравнения, учитывающие явления автоторможения и автоускорения процессов отверждения и предложены методики определения параметров указанных уравнений.

Ключевые слова: углеродные композиты, феноло-формальдегидное связующее, отверждение. теоретические и экспериментальные исследования, автоторможение, автоускорение

Skachkov Viktor, Doctor of Technical Sciences, Professor of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: skavira@ukr.net

Vodennikov Sergey, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Machine and Technology of Foundry Engineering, National University «Zaporizhzhia polytechnics» (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: s_vodennikov@i.ua

Berezhnaya Olga, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: berolgar@ukr.net

Nesterenko Tatiana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

Volyar Roman, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: voron@meta.ua

RESEARCH OF HOT-SETTING PHENOL-ALDEHYDE CONNECTIVE IN CARBON COMPOSITES

Theoretical and experimental researches of process of hot-setting phenol-formaldehyde connective are executed in carbon compos. Kinetic equalizations over are brought, taking into account the phenomena of autobraking and autoacceleration of processes of hot-setting and the methods of determination of parameters of the indicated equations are offered. The construction of model of solidifiability of phenol-formaldehyde of astringent taking into account processes autoacceleration and autobraking is considered. An experimental way is set treason of the dynamic module of resiliency and mass losses during the solidifiability of phenol-formaldehyde astringent on conditions of stationary temperature. Possibility of calculation-experimental determination of constant of speed of process of solidifiability is shown and quantitative values of parameters of autoacceleration and autobraking. Eventual stage of hot-setting phenol-formaldehyde connective (PFC) characterized by forming of three-dimensional net which provides viscoelastic and resiliently-plastic descriptions. For determination of вязкоупругих descriptions connective in the process of hot-setting an ultrasonic method was used. The change of speed of passing of the ultrasonic length modes was determined curing sample on the basis of PFC. Dependences of change of viscoelastic descriptions are set depending on time of process of hot-setting of standards in the conditions of isothermal self-control three temperatures 90, 110, 130 and 150 °C. On the basis of finding the constants of kinetic equation of process of hot-setting of PFC are certain. In the process of hot-setting there is a decline of mass of PFC due to moving away of low-molecular volatiles. The crooked dependences of change of mass of ФФС are built in the process of isothermal self-control at temperatures 70, 80, 90, 110 and 120 °C. On the basis of finding the constants of kinetic equalization of

process of hot-setting of PFC are also certain. It is set that constants of kinetic equalization, got on both offered variants coincide and ground for control of process hot-setting of PFC both on the change of rate of passing of ultrasound and on the change of mass of cold-setting standards.

Key words: carbon composites, phenol-aldehyde connective, hot-setting, theoretical and experimental researches, autobraking, autoacceleration

Стаття надійшла до редакції 25.09.2019 р.
Рецензент, проф. Т. В. Критська