

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫБОРА РЕЖИМОВ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

О. С. Дмитриев✉, А. А. Барсуков

Кафедра «Физика», phys@tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия

Ключевые слова: кинетические характеристики; математические модели; оценки среднеквадратичных погрешностей; полимерные композиты.

Аннотация: Кинетическая модель процесса отверждения является неотъемлемой частью моделирования и оптимизации технологического процесса производства деталей из полимерных композитов. Кинетические характеристики модели определяются эмпирически на основе калориметрических измерений и оказывают существенное влияние на результаты расчетов режимов отверждения. Рассмотрен метод расчета кинетических характеристик отверждения полимерных композитов. Показаны графические зависимости мощности тепловыделений и кинетических характеристик. Получены оценки среднеквадратичных погрешностей и проведен анализ источников погрешностей кинетических характеристик. Выработаны рекомендации по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов с минимальными погрешностями.

Введение

В настоящее время конструкции, изделия и детали из термореактивных полимерных композитов (ПК), армированные стеклянными, углеродными или органическими волокнами, тканями или матами, стали предпочтительным решением для высокоэффективного применения в нескольких областях, включая авиационную, аэрокосмическую, автомобильную, морскую, возобновляемую энергетику, гражданское машиностроение благодаря своим высоким прочностным и весовым характеристикам [1, 2]. Расширение использования ПК, а также усложнение геометрической формы деталей привели к необходимости моделирования и оптимизации процесса производства, позволяющих удовлетворить потребность в максимальных характеристиках продукта при минимальных производственных затратах.

Процессы производства термореактивных ПК обычно включают следующие этапы: формообразование, то есть укладку или намотку волокна или препрега (англ. – *preliminary impregnated* – предварительно пропитанный связующим наполнитель), во время которого волокна укладываются в желаемую конфигурацию деталей, заполнение и пропитка волокна связующим при использовании RTM-технологии (англ. – *Resin Transfer Molding* – буквально «транспортировка смолы в оснастку», метод создания деталей из ПК, путем инъекции эпоксидного связующего, в закрытую форму в сочетании с последующей формовкой под давлением) для достижения желаемого уровня объемной доли и толщины волокна

и, наконец, термическое отверждения, во время которого деталь подвергается реакции сшивания, инициируемой нагреванием с соблюдением соответствующего температурно-временного режима [2 – 7].

Физико-механические свойства и качество полимерных композитов существенно зависят от температуры и режима отверждения под давлением в процессе производства. Необоснованные режимы отверждения могут привести к дефектам, таким как превышение температуры деструкции связующего, неравномерная степень отверждения внутри композитных деталей; к деформации и короблению готовых деталей [8, 9]. Кроме того, взаимозависимости между этапами технологического цикла таковы, что дефекты, возникшие на одном этапе, могут существенно повлиять на успех последующих этапов процесса.

Большинство производителей ПК применяют относительно консервативные режимы с довольно продолжительным временем отверждения изделий из ПК. Однако увеличенное время отверждения снижает производительность оборудования и приводит к излишним затратам энергии. Поэтому необходимо найти и использовать такой режим отверждения, который уменьшит как дефекты, вызванные неоптимальным процессом, так и длительность отверждения, а также улучшит качественные характеристики изделий из ПК при низких стоимостных и энергетических затратах.

Проведение исследования и изучение физического состояния полимерного композита во время реакции сшивания имеет важное значение для разработки метода оптимизации режима отверждения. Численное моделирование процесса отверждения является относительно эффективным и экономичным подходом. Моделирование процесса отверждения термореактивных полимерных композитов в последние годы получило развитие от одномерных моделей, рассчитываемых методом конечных разностей [3 – 5] до продвинутых трехмерных моделей, реализуемых с применением метода конечных элементов [6, 7].

Параметрами моделей отверждения являются теплофизические и кинетические характеристики, измеряемые соответствующими теплофизическими приборами [10] и дифференциально-сканирующими калориметрами (ДСК) [11]. Точность получаемых теплофизических характеристик ограничена функциональными возможностями используемых приборов, а точность определения кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов, определяемая ДСК, также ограничена конструктивными особенностями указанных приборов. Поэтому, наряду с промышленно выпускаемыми для этой цели приборами также используется специально разработанная информационно-измерительная система (ИИС) процесса отверждения полимерных композитов [12, 13]. Однако полученные характеристики и точность их определения существенно зависят от режимов проведения эксперимента. Сходные проблемы возникают также и при использовании ДСК, и предложенные рекомендации могут быть распространены и на исследование кинетики отверждения полимерных композитов с помощью ДСК.

Цель статьи – выработка рекомендаций по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик процесса отверждения. Предлагаемый в статье подход позволяет повысить точность определения искомых кинетических характеристик за счет определения параметров режимов проведения экспериментов, снижения влияния случайных погрешностей, возникающих при измерении непосредственно определяемых в ходе эксперимента значений физических величин (разностей температур, разностей мощностей тепловыделений, геометрических размеров и т.п.).

Постановка задачи и метод определения кинетических характеристик

Современный подход расчета оптимального технологического процесса основан на использовании математических моделей. Математическая модель процесса отверждения термореактивных ПК представляет собой систему дифференциальных уравнений тепломассопереноса, химической кинетики и уравнений течения связующего и уплотнения композита под давлением [3, 5, 14, 15].

Модель химической кинетики процесса отверждения термореактивных полимерных композиционных материалов имеет вид уравнения Аррениуса

$$\frac{d\beta}{dt} = \varphi(\beta) \exp\left(-\frac{E(\beta)}{R T(t)}\right), \quad \beta \equiv \beta(t), \quad 0 < t \leq t_k. \quad (1)$$

Оно включает в себя соответствующие характеристики процесса отверждения: энергию активации $E(\beta)$ и кинетическую функцию отверждения $\varphi(\beta)$, объединяющую в своем составе константу скорости K и порядок реакции m, n , вид зависимости которой определяется типом химической реакции связующего [3, 4, 6].

Представленная модель химической кинетики (1) связана с тепловым процессом и зависит от температуры T . Поэтому кинетические характеристики $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ могут быть получены на основе двух и более экспериментальных калориметрических измерений мощности тепловыделений W и теплового эффекта Q на образцах аналогичных по структуре и методу укладки промышленным деталям.

Мощность тепловыделений в зависимости от времени протекания процесса определяется из уравнения теплопроводности математической модели [13] в виде

$$W(t) = \frac{1}{L(t)\gamma(t)} \left\{ \frac{d}{dt} \int_0^{L(t)} \int_{T(x,0)}^{T(x,t)} C(s, \beta, \gamma) ds dx + q_L(t) - q_0(t) \right\}. \quad (2)$$

Взаимосвязь между скоростью роста степени отверждения β' , мощностью тепловыделений W и полным тепловым эффектом Q_{Π} описывается следующим соотношением:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{W(t)}{Q_{\Pi}}, \quad 0 \leq \beta \leq 1, \quad (3)$$

где $\beta(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\Pi}}$ – степень отверждения ПК; $Q(t) = \int_0^t W(t) dt$ – тепловой эффект

процесса отверждения; $Q_{\Pi} = Q(t_{\Pi})$ – полный тепловой эффект; t_{Π} – время завершения процесса отверждения.

Применяя операцию логарифмирования к уравнению (1) и учитывая зависимости от времени $T_{cp}(t)$ и $\beta(t)$ для двух экспериментов, выполненных с различными скоростями повышения температуры, получим соответствующие выражения для энергии активации $E(\beta)$ и кинетической функции отверждения $\varphi(\beta)$:

$$E(\beta) = R \frac{(\ln \beta'_2 - \ln \beta'_1) T_{cp1}(t(\beta)) T_{cp2}(t(\beta))}{T_{cp2}(t(\beta)) - T_{cp1}(t(\beta))}; \quad (4)$$

$$\varphi(\beta) = \exp \left[\frac{T_{cp2}(t(\beta)) \ln \beta'_2 - T_{cp1}(t(\beta)) \ln \beta'_1}{T_{cp2}(t(\beta)) - T_{cp1}(t(\beta))} \right], \quad (5)$$

где $\beta' \equiv \frac{d\beta}{dt}$ – скорость роста степени отверждения; $T_{cp_1}(t(\beta))$, $T_{cp_2}(t(\beta))$ – средне-

интегральные температуры двух образцов при отверждении с различной скоростью нагрева; R – универсальная газовая постоянная.

Исходными данными для расчета кинетических характеристик E и ϕ являются результаты экспериментов отверждения нескольких образцов ПК с различными скоростями повышения температуры. Графики временных зависимостей температуры T , мощности тепловыделений W и степени отверждения β , полученные при отверждении двух образцов из углепластика CFRP (AIRBUS, Faserinstitut “FIBRE”, Germany) с начальной массовой долей смолы в препереге $\gamma_n = 0,35$ и выполненные при разных скоростях нагрева с помощью информационно-измерительной системы процесса отверждения ПК [12], показаны на рис. 1.

Здесь скорость повышения температуры $T_1(t)$ во время максимума $W_1(t)$ составляет 3,23 К/мин, скорость повышения температуры $T_2(t)$ во время максимума $W_2(t)$ – 2,23 К/мин, то есть отношение скоростей нагрева составило 1,45, а отношение максимумов мощностей тепловыделений W_2/W_1 – 1,43.

Для расчета кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\phi(\beta)$ по формулам (4) и (5) необходимо временные зависимости температуры $T(t)$, мощности тепловыделений $W(t)$, а соответственно и скорости роста степени отверждения β' двух различных экспериментов пересчитать методом сплайн-интерполяции на единую сетку степени отверждения β . Графики скорости роста степени отверждения β' и температуры T в зависимости от степени отверждения β представлены на рис. 2. Графики наглядно показывают, что при пересчете на единую переменную – степень отверждения β , разница температур T_1 , T_2 двух различных экспериментов является крайне малой, что, с учетом шумов при измерении температуры, будет способствовать возникновению погрешностей определения $E(\beta)$ и $\phi(\beta)$, и в результате появляется необходимость исследовать это влияние.

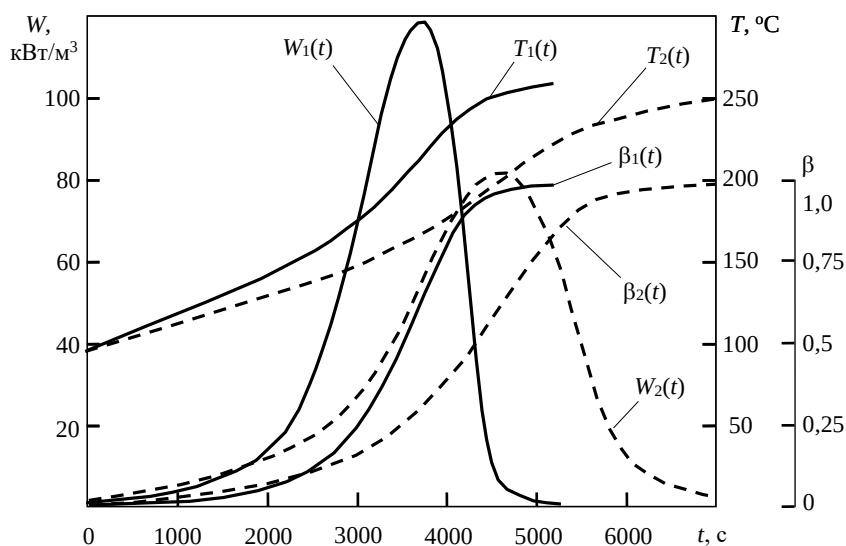


Рис. 1. Мощность тепловыделений W , температура T и степень отверждения β в зависимости от времени t в двух экспериментах

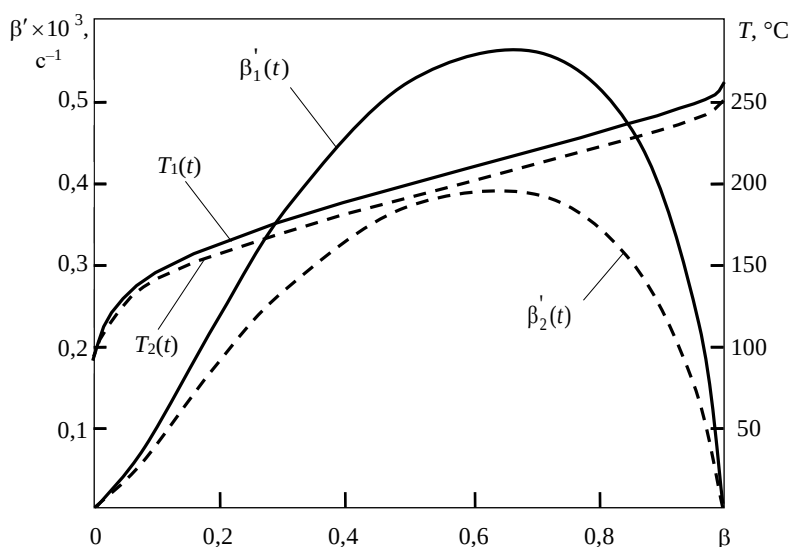


Рис. 2. Скорость роста степени отверждения β' и температура T в зависимости от степени отверждения β

Тем не менее на основе экспериментально полученных мощности тепловыделений W , температуры T и пересчитанной из W скорости роста степени отверждения β' для двух экспериментов, показанных на рис. 1 и 2, рассчитаны с некоторой долей погрешности кинетические характеристики $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$, вид которых в зависимости от степени отверждения β изображен на рис. 3.

Энергия активации процесса отверждения значительного количества типов термореактивных связующих имеет достаточно заметную зависимость от степени отверждения и является нелинейной функцией $E(\beta)$. Хотя многие авторы [4, 6, 7] ввиду отсутствия соответствующего оборудования и невозможности измерить $E(\beta)$

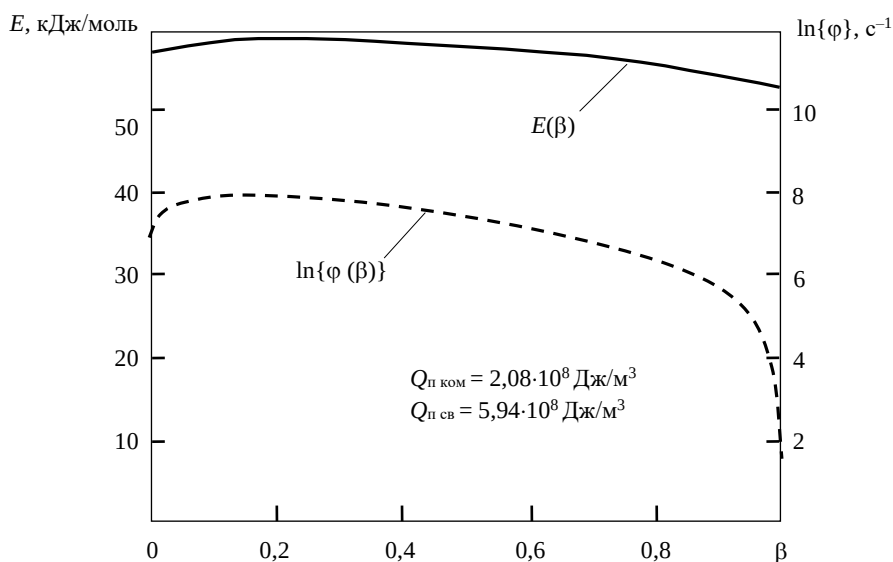


Рис. 3. Кинетические характеристики отверждения углепластика CFRP

как функцию, определяют ее на разных участках изменения степени отверждения β как константы E_1, E_2, E_3 . Некоторые связующие действительно имеют слабо выраженную такую зависимость, не выходящую за пределы доверительного интервала погрешности измерения, и тогда энергию активации правомерно определять как константу E . В настоящей работе энергию активации процесса отверждения определяли как произвольную нелинейную функцию $E(\beta)$.

Кинетическая функция $\varphi(\beta)$ при отверждении ПК изменяется в пределах нескольких порядков, например, от 10^{10} до 10^{-1} 1/с, поэтому часто выражается как $\ln\{\varphi(\beta)\}$ и на графике представляется в полулогарифмических координатах.

На основе опыта многочисленных исследований известно, что кинетические характеристики $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ можно определить с приемлемой для практики погрешностью только в средней части диапазона изменения в пределах β от 0,2 до 0,8 и они имеют большие погрешности и разброс на краях в пределах β от 0 до 0,2 и от 0,8 до 1. Это объясняется тем, что формулы (4), (5) для расчета кинетических характеристик основаны на применении двух температурно-временных режимов отверждения, а разность температур (см. рис. 2), входящая в формулы расчета, в реальных экспериментах находится в пределах 4...8 К, а на краях еще меньше. Альтернативным методом повышение точности и достоверности определения кинетической функции $\varphi(\beta)$ является использование нейронной сети, которая апробирована ранее в [16]. Это позволило улучшить моделирование функции $\varphi(\beta)$ на краях β , но в целом проблема решена не была. Поэтому необходимо провести анализ погрешности определения кинетических характеристик, найти уязвимые места и наметить пути повышение точности определения кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ процесса отверждения ПК на основе выбора режимов проведения эксперимента и обработки опытных данных и выработать рекомендации по планированию эксперимента.

Анализ погрешности определения кинетических характеристик

Основным источником информации о кинетике процесса отверждения ПК является калориметрический эксперимент и мощность тепловыделений $W(t)$. Погрешность определения $W(t)$ зависит от многих факторов, включая случайную погрешность измерения температуры $T(x_i, t_j)$ и ее производной θ' , погрешности теплофизических характеристик $C(T)$, $\lambda(T)$, толщины образца L , тепловых потоков q_0, q_L , полученных также экспериментально. Для исследования влияния погрешностей этих величин на точность определения $W(t)$ применим методику среднеквадратичных оценок погрешностей косвенных измерений [17]. Абсолютная погрешность определения мощности тепловыделений по формуле (2) имеет вид

$$\Delta W = \frac{1}{\gamma} \left\{ (C\Delta\theta'_1)^2 + (\theta'_1\Delta C)^2 + \left(\frac{\Delta q_L}{L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta q_0}{L} \right)^2 + \left[\frac{(q_L - q_0)\Delta L}{L^2} \right]^2 + \left[\left(\frac{q_L - q_0}{L} + C\theta'_1 \right) \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где $\theta_1 = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, t) dx$ – интегральная характеристика или среднеинтегральная температура; $q_0 > q_L$, $T_0 > \theta > T_L$ – условия нагрева.

Аналогично получено выражение абсолютной погрешности определения теплового эффекта процесса отверждения $Q(t)$. На основе полученных выражений,

в зависимости от случайной погрешности ξ_T , измерения температуры T , выполнена оценка ожидаемых относительных погрешностей определения $W(t)$ и $Q(t)$, графики которых показаны на рис. 4. Реально случайная погрешность ξ_T измерения температуры T в ИИС составляет 0,2 К или 0,1 % в температурном диапазоне 100...200 °С, и поэтому ее вклад минимален.

Другим источником погрешности определения мощности тепловыделений W и соответственно кинетических характеристик E и ϕ является допущение о временной зависимости $W(t)$ и ее отнесение к среднеинтегральной по толщине образца температуре, то есть $W(T(x, t)) \equiv W(T_{cp}(t))$. Для образцов малой толщины до 10 мм погрешность такого соотношения будет зависеть от разности между максимальной и минимальной температурами $\Delta T_{0,L}(t) = T_0(t) - T_L(t)$, то есть разности температур на поверхностях образца. Определим относительную погрешность вычисления $W(T_{cp}(t))$ из $W(t)$ следующими образом:

$$\delta_W(\Delta T_{0,L}) = \frac{|W(T_{cp}) - W^*(T)|}{W^*(T)} 100 \%. \quad (7)$$

Результаты оценки ожидаемой относительной погрешности определения мощности тепловыделений δ_W и полного теплового эффекта δ_Q в зависимости от разности температур $\Delta T_{0,L}$ по толщине образца и скорости нагрева θ' представлены на рис. 5. На основе анализа графиков очевидно, что с увеличением скорости нагрева θ' от 0,3 до 4,5 К/мин относительные погрешности расчета мощности δ_W и полного теплового эффекта δ_Q снижаются. Кроме того, эти зависимости имеют минимум по $\Delta T_{0,L}$, что объясняется на начальном этапе увеличением отношения разности температуры $\Delta T_{0,L}$ по толщине образца L к случайной погрешности ξ_T и затем увеличением неравномерности температурного поля $T(x, t)$, приводящей к росту δ_W и δ_Q . Это позволяет выбрать оптимальную скорость нагрева θ'

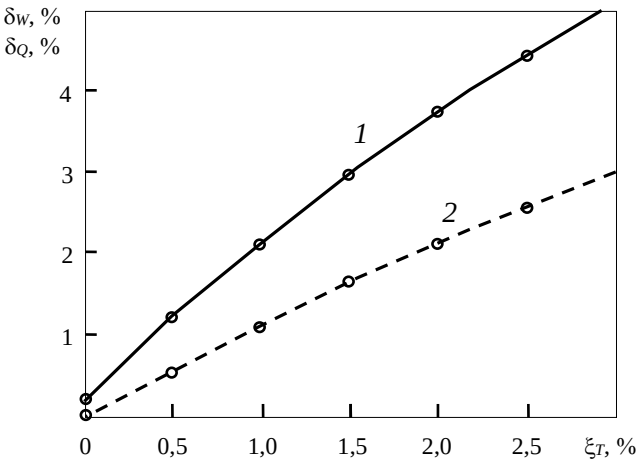
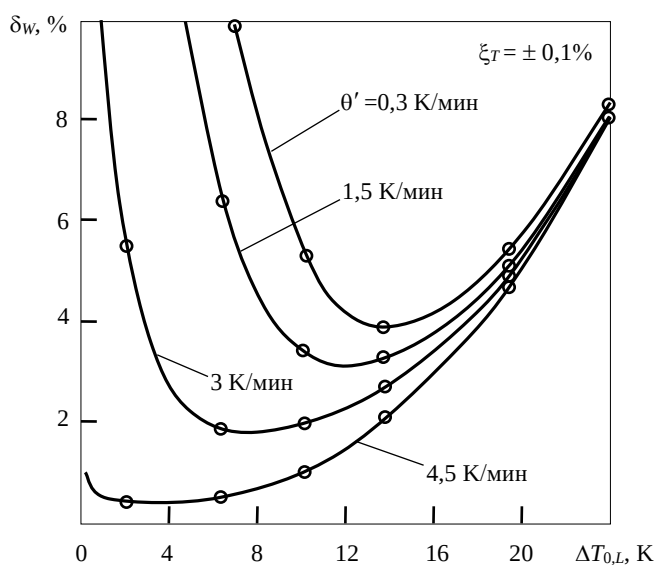


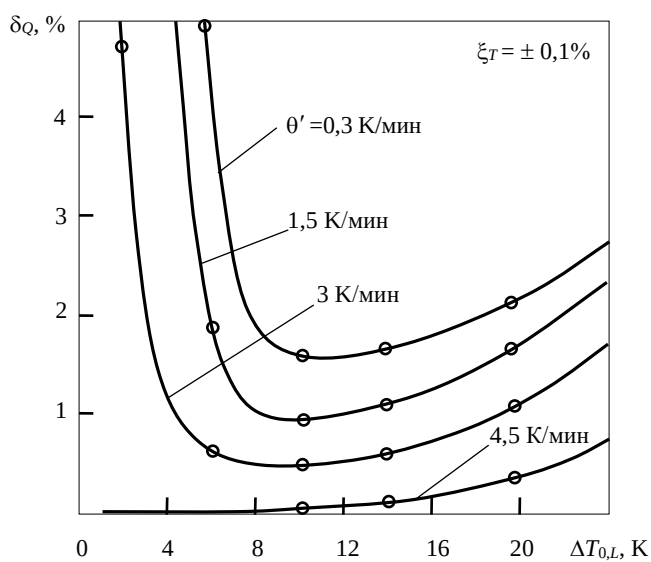
Рис. 4. Относительные погрешности определения $W(t)$ и $Q(t)$ в зависимости от величины случайной погрешности ξ_T измерения температуры T : 1 – δ_W ; 2 – δ_Q

и разность температуры $\Delta T_{0,L}$, при которых обеспечиваются минимальные погрешности δ_W и δ_Q . Например, если задать погрешность δ_W равной 4 %, а $\delta_Q = 2$ %, то при определении $W(T)$ с $\theta' = 1,5$ К/мин нужно обеспечить $\Delta T_{0,L}$ порядка 8...17 К. На основе полученных оценок определяются погрешности $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$.

Для получения погрешностей определения кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ как косвенных измерений, к расчетным формулам (4), (5) применим



а)



б)

Рис. 5. Относительные погрешности расчета мощности тепловыделений W (а) и полного теплового эффекта Q_n (б) в зависимости от разности температур по толщине $\Delta T_{0,L} = T_0 - T_L$

методику среднеквадратичных оценок относительных погрешностей [17]. Для удобства использования оценок погрешностей определения мощности тепловыделений W выразим разность логарифмов скоростей роста степени отверждения в формуле (4) как $\ln \beta'_2 - \ln \beta'_1 = \ln \frac{W_2}{W_1}$. В результате получим:

$$\delta_E = \sqrt{\left(\Delta W_2 / \left\{W_2 \ln \frac{W_2}{W_1}\right\}\right)^2 + \left(\Delta W_1 / \left\{W_1 \ln \frac{W_2}{W_1}\right\}\right)^2 + \left(\frac{T_1 \Delta T_2}{(T_2 - T_1) T_2}\right)^2 + \left(\frac{T_2 \Delta T_1}{(T_2 - T_1) T_1}\right)^2}; \quad (8)$$

$$\delta_{\ln \varphi} = \frac{\sqrt{\left(\Delta W / W\right)^2 + \left(\Delta Q / Q\right)^2 + \left(\Delta E / (RT)\right)^2 + \left(E \Delta T / (RT^2)\right)^2}}{\ln \left(W / Q_n\right) + E / (RT)}, \quad (9)$$

где ΔT , ΔW , ΔQ – абсолютные погрешности; W_1 , W_2 – мощности тепловыделений.

На основе анализа формулы (8) видим, что относительная погрешность энергии активации E зависит, как от разности температур $\vartheta T = T_2 - T_1$ двух разных экспериментов отверждения образцов, так и от отношения мощностей тепловыделений в этих экспериментах W_2/W_1 . Следует заметить, что выбором этих величин можно изменять условия экспериментального исследования и планировать эксперименты так, чтобы погрешность определения E была минимальна при известных погрешностях δ_T и δ_W . Относительная погрешность кинетической функции φ , вычисляемая по формуле (9), получена не для самой φ , а для ее натурального логарифма $\ln \varphi$, вследствие того, что φ связана экспоненциально с разностью температур и скоростью роста степени отверждения. Поэтому необходимо провести анализ влияния разностей $\vartheta T = T_2 - T_1$ и отношений W_2/W_1 на δ_E и $\delta_{\ln \varphi}$, причем оценить их влияние раздельно, как частные погрешности δ_{ET} и δ_{EW} . График частной погрешности δ_{ET} в зависимости разности температур ϑT представлен на рис. 6.

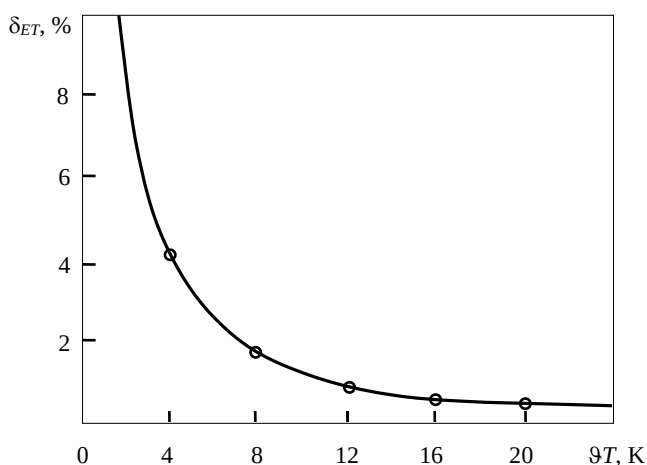


Рис. 6. Относительная среднеквадратичная погрешность δ_{ET} в зависимости от разности температур ΔT в двух экспериментах

Анализируя график, видим, что для обеспечения приемлемой частной погрешности определения энергии активации E эксперименты необходимо проводить так, чтобы разность температур ΔT в двух экспериментах определения мощностей тепловыделений W_2 и W_1 , отнесенная к одной и той же степени отверждения β , была не менее 4 К. При этом частная погрешность δ_{ET} будет равна 4,2 %, а для получения минимальной погрешности, при которой δ_{ET} не будет превышать 1 %, разность температур ΔT должна быть 12 К и более. Но при планировании эксперимента эту разность температур невозможно рассчитать заранее, поэтому необходимо оценить влияние отношения W_2/W_1 на погрешность.

Относительная среднеквадратичная частная погрешность δ_{Ew} в зависимости от отношения мощностей тепловыделений W_2/W_1 показана на рис. 7. На основе анализа графика видим, что погрешность определения энергии активации E составляет 7,4 % при отношении $W_2/W_1 = 2$ и становится менее 4 % при отношении $W_2/W_1 > 4$. И казалось бы, что оптимальным является отношение $W_2/W_1 > 4$. Но при экспериментальном исследовании мощности тепловыделений мы не можем задавать слишком высокую и слишком низкую скорости нагрева, чтобы отношение W_2/W_1 стало больше 4. При слишком малом отношении W_2/W_1 погрешность δ_{Ew} значительно возрастает и при $W_2/W_1 = 1,4$ становится равной 9 %. При $W_2/W_1 > 4$ один из экспериментов нужно будет проводить при слишком большой скорости нагрева $\theta' > 4$ К/мин, при этом интенсивная стадия реакции отверждения ПК смещается в область более высоких температур и протекает в условиях высокой неравномерности степени отверждения. В результате реакция может не успеть закончиться до достижения температуры деструкции связующего и возникает ограничение по максимально допустимой температуре. Таким образом, оптимальной областью отношения мощностей тепловыделений является $1,4 < W_2/W_1 < 4$, в которой энергия активации E может быть определена с погрешностью порядка 7 %. Кроме того, разность температур ΔT при таком отношении W_2/W_1 также укладывается в оптимальную область.

Анализ погрешности определения кинетической функции ϕ показал, что основной вклад в $\delta_{\ln \phi}$ вносит погрешность δ_E , поэтому их можно считать равными,

то есть $\delta_{\text{лнф}} \approx \delta_E$, и все предыдущие исследования погрешности δ_E справедливы и для погрешности определения кинетической функции $\delta_{\text{лнф}}$.

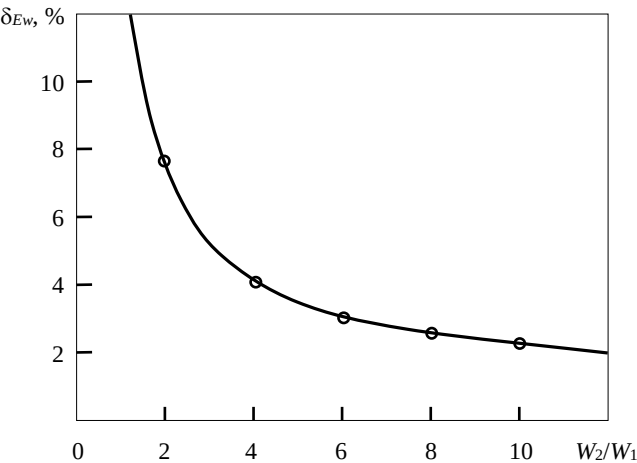


Рис. 7. Относительная среднеквадратичная погрешность δ_{Ew} в зависимости от отношения мощностей тепловыделений W_2/W_1
Результаты и обсуждение

На основе проведенных исследований погрешностей сделан вывод, что эксперименты отверждения двух и более исследуемых образцов для определения кинетических характеристик процесса отверждения ПК следует планировать так, чтобы для двух экспериментов разность температур ϑT соотношения мощностей тепловыделений W_2 и W_1 к степени отверждения β была не менее 4 К, а отношения мощностей тепловыделений в этих экспериментах было в пределах $1,4 < W_2/W_1 < 4$. Это возможно, если отношения скоростей нагрева образцов одинаковой толщины и, соответственно, тепловой поток q в экспериментах будут отличаться в 1,4...3 раза.

Результатом исследований являются рекомендации по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик процесса отверждения ПК с минимальными погрешностями (табл. 1).

Для ориентировочного расчета плотности теплового потока q в экспериментах при планируемой скорости нагрева θ' можно использовать приближенную формулу: $q = C \cdot L \cdot \theta'$ [Вт/м²], где C – ориентировочная объемная теплоемкость образца, Дж/(м³·К); L – толщина образца, м; θ' – скорость нагрева образца, К/с.

Еще одним способом повышения точности определения кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ процесса отверждения ПК является экспериментальное исследование и совместная обработка опытных данных нескольких (более двух) образцов с различными скоростями нагрева и отверждения. В этом случае система уравнений становится переопределенной и для ее вычисления требуется метод наименьших квадратов. Тогда случайные погрешности экспериментальных данных частично компенсируются, а точность исследований и расчетов повышается.

Таблица 1

Рекомендуемые режимы при исследовании кинетики отверждения ПК

Параметры режима отверждения	Оптимальная область параметра	Ожидаемые пределы погрешности $\delta_E, \delta_{\ln\phi}, \%$
Разность температур по толщине образца при определении мощности тепловыделений $\Delta T_{0,L}, K$	4...16	5...2
Разность температур, отнесенная к степени отверждения в двух экспериментах $\vartheta T, K$		4,2...1
Отношение в двух экспериментах: мощностей тепловыделений W_2/W_1	1,4...4	6...4
скоростей нагрева θ'_2/θ'_1	1,4...3	5...2
тепловых потоков q_2/q_1		
Начальная скорость нагрева, К/мин: минимальная $\theta'_{\min}$	0,8	6...4
максимальная $\theta'_{\max}$	3,2	2...0,5

Заключение

В работе исследованы погрешности δ_E и $\delta_{\ln\phi}$ определения энергии активации E и кинетической функции ϕ при отверждении ПК. При оптимальных условиях проведения экспериментов они не превышают 6 %. Выработаны рекомендации по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик с помощью информационно-измерительной системы процесса отверждения, которые могут быть распространены и на исследование кинетики отверждения ПК посредством ДСК.

Список литературы

1. Каблов, Е. Н. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации / Е. Н. Каблов, В. В. Антипов // Вестник Российской академии наук. – 2023. – Т. 93, № 10. – С. 907 – 916. doi : 10.31857/S0869587323100055
2. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер, В. М. Виноградова, Г. С. Головкин [и др.] ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
3. Хасков, М. А. Моделирование процессов отверждения термореактивных матриц на примере сложнопрофильного образца / М. А. Хасков, Е. В. Сафронов // Труды ВИАМ. – 2019. – Т. 84, № 12. – С. 46 – 54. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54
4. Mawardi, A. Cure Cycle Design for Thermosetting-Matrix Composites Fabrication under Uncertainty / A. Mawardi, R. Pitchumani // Annals of Operations Research. – 2004. – Vol. 132. – P. 19 – 45. doi : 10.1023/B:ANOR.0000045275.81357.ca
5. Дмитриев, О. С. Определение оптимальных режимов отверждения толсто-стенных изделий из полимерных композитов / О. С. Дмитриев, В. Н. Кириллов, А. О. Дмитриев, А. В. Зуев // Тепловые процессы в технике. – 2013. – № 10. – С. 467 – 475.
6. Tang, W. Multi-Objective Optimization of Curing Profile for Autoclave Processed Composites: Simultaneous Control of Curing Time and Process-Induced

Defects / W. Tang, Y. Xu, X. Hui, W. Zhang // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. No. 14. – art. 2815. doi : 10.3390/polym14142815

7. Dolkun, D. Optimization of Cure Profile for Thick Composite Parts Based on Finite Element Analysis and Genetic Algorithm / D. Dolkun, W. Zhu, Q. Xu, Y. Ke // *J Compos Mater.* – 2018. – Vol. 52. No. 28. – P. 3885 – 3894. doi: 10.1177/0021998318771458

8. Esposito, L. Effect of Curing Overheating on Interlaminar Shear Strength and Its Modelling in Thick FRP Laminates / L. Esposito, L. Sorrentino, F. Penta, C. Bellini // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2016. – Vol. 87. – P. 2213 – 2220. doi: 10.1007/s00170-016-8613-5

9. Дмитриев, О. С. Влияние режимов термообработки на геометрические и механические характеристики углепластиковых трубчатых элементов / О. С. Дмитриев, И. В. Малков // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та.* – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 427 – 438. doi: 10.17277/vestnik.2016.03.pp.427-438

10. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / С. В. Пономарев, С. В. Мищенко, А. Г. Дивин, В. А. Вертоградский, А. А. Чуриков. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 405 с.

11. Чуцкова, Е. Ю. Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидного клея ВК-36Р / Е. Ю. Чуцкова, В. М. Алексахин, Д. Я. Баринов, Л. А. Дементьева // *Труды ВИАМ.* – 2015. – № 1. – С. 12 – 25. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12

12. Интегрированная информационно-измерительная система исследования свойств и расчета режимов отверждения полимерных композитов / О. С. Дмитриев, С. В. Мищенко, А. О. Дмитриев, И. С. Касатонов, С. О. Дмитриев // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та.* – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 230 – 240.

13. Dmitriev, O. S. Computer-Measuring System for Research into Properties of Glutinous Prepregs and Calculation of Curing Cycles of the Polymer Composite Materials on Their Base / O. S. Dmitriev, S. V. Mischenko, A. O. Dmitriev, V. N. Kirillov // *Polymer Science, Series D.* – 2010. – Vol. 3, No. 1. – P. 20 – 25. doi: 10.1134/S199542121001003X

14. Мищенко, С. В. Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования / С. В. Мищенко, О. С. Дмитриев, С. В. Пономарев // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та.* – 1998. – Т. 4, № 4. – С. 390 – 399.

15. Мищенко, С. В. Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете / С. В. Мищенко, О. С. Дмитриев, А. В. Шаповалов, В. Н. Кириллов // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та.* – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 7 – 19.

16. Дмитриев, О. С. Моделирование кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов на основе нейронной сети / О. С. Дмитриев, А. А. Барсуков // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та.* – 2021. – Т. 27, № 1. – С. 31 – 41. doi: 10.17277/vestnik.2021.01.pp.031-041

17. Фридман, А. Э. Основы метрологии. Современный курс / А. Э. Фридман. – СПб.: Проффессионал, 2008. – 284 с.

Increasing the Accuracy of Determining the Kinetic Characteristics of the Polymer Composites Curing Process Based on the Choice of Experimental Modes and Experimental Data Processing

O. S. Dmitriev✉, A. A. Barsukov

Keywords: kinetic characteristics; mathematical models; estimates of root-mean-square errors; polymer composites.

Abstract: The kinetic model of the curing process is an integral part of the modeling and optimization of the technological process for the production of polymer composites articles. The kinetic characteristics of the model are determined empirically based on calorimetric measurements and have a significant impact on the results of calculations of cure cycles. The paper discusses a method for calculating the kinetic characteristics of polymer composites cure. Graphical dependences of heat generation power and kinetic characteristics are shown. Estimates of root-mean-square errors were obtained and an analysis of the sources of errors in kinetic characteristics was carried out. Recommendations have been developed for planning an experiment to determine the kinetic characteristics of the polymer composites curing process with minimal errors.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V. [The role of new generation materials in ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation], *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk* [Herald of the Russian Academy of Sciences], 2023, vol. 93, no.10, pp. 907-916, doi: 10.31857/S0869587323100055 (In Russ., abstract in Eng.)
2. Kerber M.L., Vinogradova V.M., Golovkin G.S. et al. *Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya*, Pod red. A.A. Berlin. [Polymer composite materials: structure, properties, technology], St. Petersburg: Professiya, 2008, 560 p. (In Russ.)
3. Khaskov M.A., Safronov E.V. [The optimization of thermosetting matrixes curing schedule on the example of complex shape sample], *Tr. Vseross. Inst. Aviats. Mater.* [Proceedings of VIAM], 2019, vol. 84, no. 12, pp. 46-54. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54 (In Russ., abstract in Eng.)
4. Mawardi A., Pitchumani R. Cure Cycle Design for Thermosetting-Matrix Composites Fabrication under Uncertainty // *Annals of Operations Research*, 2004, vol. 132, pp. 19-45. doi: 10.1023/B:ANOR.0000045275.81357.ca
5. Dmitriev O.S., Kirillov V.N., Dmitriev A.O., Zuev A.V. [Determination of the optimal modes of curing of thick-walled products from polymer composites], *Teplovye processy v tekhnike* [Thermal Processes in Engineering], 2013, no. 10, pp. 467-475. (In Russ.)
6. Tang W., Xu Y., Hui X., Zhang W. Multi-Objective Optimization of Curing Profile for Autoclave Processed Composites: Simultaneous Control of Curing Time and Process-Induced Defects, *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 14, art. 2815. doi: 10.3390/polym14142815
7. Dolkun D. Zhu W., Xu Q., Ke Y. Optimization of Cure Profile for Thick Composite Parts Based on Finite Element Analysis and Genetic Algorithm *J Compos Mater.*, 2018, vol. 52, no. 28, pp. 3885-3894. doi: 10.1177/0021998318771458
8. Esposito L., Sorrentino L., Penta F., Bellini C. Effect of curing overheating on interlaminar shear strength and its modelling in thick FRP laminates, *Int J Adv Manuf Technol*, 2016, vol. 87, pp. 2213-2220. doi: 10.1007/s00170-016-8613-5
9. Dmitriev O.S., Malkov I.V. [Influence of heat treatment modes on geometric and mechanical characteristics of carbon composite tubular elements], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no. 3, pp. 427-438. doi: 10.17277/vestnik.2016.03.pp.427-438 (In Russ., abstract in Eng.).

10. Ponomarev S.V., Mishchenko S.V., Vertogradsky V.A. et al. *Teoreticheskie i prakticheskie osnovy teplofizicheskikh izmerenii* [Theoretical and practical foundations of thermophysical measurements], M.: FIZMATLIT, 2008, 405 p. (In Russ.)
11. Chutskova E.Yu., Aleksashin V.M., Barinov D.Ya., Dement'eva L.A. [The differential scanning calorimetry application for kinetic regularities investigation of the epoxy adhesive VK-36R curing process], *Tr. Vseross. Inst. Aviats. Mater.* [Proceedings of VIAM], 2015, no. 1, pp. 12-25. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12 (In Russ., abstract in Eng.).
12. Dmitriev O.S., Mishchenko S.V., Dmitriev A.O., Kasatonov I.S., Dmitriev S.O. [Integrated information-measuring system for studying the properties and calculating the curing cycles of polymer composites], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2008, vol. 14, no. 2, pp. 230-240. (In Russ., abstract in Eng.)
13. Dmitriev O.S., Mischenko S.V., Dmitriev A.O., Kirillov V.N. Computer-Measuring System for Research into Properties of Glutinous Prepregs and Calculation of Curing Cycles of the Polymer Composite Materials on Their Base, *Polymer Science, Series D*, 2010, vol. 3, no. 1, pp. 20-25. doi: 10.1134/S199542121001003X
14. Mishchenko S.V., Dmitriev O.S., Ponomarev S.V. [Mathematical modeling of curing process of polymer composite material products by hot pressing method], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 1998, vol. 4, no. 4, pp. 390-399. (In Russ., abstract in Eng.).
15. Mishchenko S.V., Dmitriev O.S., Shapovalov A.V., Kirillov V.N. [Mathematical modeling of the process of curing products from polymer composite materials by vacuum autoclave molding in a technological package], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 1, pp. 7-19. (In Russ., abstract in Eng.).
16. Dmitriev O.S., Barsukov A.A. [Modeling the kinetic characteristics of the curing process of polymer composites based on a neural network], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 1, pp. 31-41. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.17277/vestnik.2021.01.pp.031-041
17. Fridman A.E. *Osnovi metrologii. Sovremennyyi kurs* [Fundamentals of metrology. Modern course], St. Petersburg: NPO "Professional", 2008, 284 p. (In Russ.)
-

**Verbesserung der Genauigkeit der Bestimmung
der kinetischen Eigenschaften des Aushärtungsprozesses
von Polymerverbundwerkstoffen auf der Grundlage der Wahl
experimenteller Modi und experimenteller Datenverarbeitung**

Zusammenfassung: Das kinetische Modell des Aushärtungsprozesses ist ein integraler Bestandteil der Modellierung und Optimierung des technologischen Prozesses der Herstellung von Teilen aus Polymerverbundwerkstoffen. Die kinetischen Eigenschaften des Modells werden empirisch anhand kalorimetrischer Messungen ermittelt und haben einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der Berechnungen der Aushärtungsmodi. Es ist eine Methode zur Berechnung der kinetischen Eigenschaften der Aushärtung von Polymerverbundwerkstoffen betrachtet. Grafische Abhängigkeiten der Wärmeerzeugungsleistung und der kinetischen Eigenschaften sind dargestellt. Es sind Schätzungen der quadratischen Mittelfehler ermittelt und eine Analyse der Fehlerquellen in den kinetischen Eigenschaften durchgeführt. Es sind Empfehlungen für die Planung eines Experiments zur fehlerminimierten Bestimmung der kinetischen Eigenschaften des Aushärtungsprozesses von Polymerkompositen entwickelt.

Augmentation de la précision de la détermination des caractéristiques cinétiques du processus de durcissement des composites polymères grâce à la sélection des modes d'expérimentation et de traitement des données expérimentales

Résumé: Le modèle cinétique du processus de durcissement fait partie intégrante de la modélisation et de l'optimisation du processus de fabrication des pièces composites polymères. Sont déterminées les caractéristiques cinétiques du modèle empiriquement à partir des mesures calorimétriques. Elles ont une influence considérable sur les résultats des calculs des régimes de vérification. Est examinée la méthode de calcul des caractéristiques cinétiques du durcissement des composites polymères. Sont montrées les dépendances graphiques de la puissance de dissipation thermique et des caractéristiques cinétiques. Sont obtenues des estimations des défauts quadratiques moyens et sont analysées les sources d'erreur des caractéristiques cinétiques. Sont formulées des recommandations pour la planification de l'expérience afin de déterminer les caractéristiques cinétiques du processus de durcissement des composites polymères avec des erreurs minimales.

Авторы: *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Барсуков Александр Андреевич* – аспирант кафедры «Физика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.