

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ ВОЛОКНИСТОГО
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
МЕТОДАМИ МНОГОКРИТЕРИАЛЬНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ***

**MODELING THE CURING KINETICS
OF AN EPOXY MATRIX OF A FIBROUS COMPOSITE MATERIAL
BY MULTICRITERIA OPTIMIZATION METHODS**

И.В. ОБВЕРТКИН, К.А. ПАСЕЧНИК, С.Ю. ВОРОНИНА

I.V. OBVERTKIN, K.A. PASECHNIK, S.YU. VORONINA

(Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева)

(Reshetnev Siberian State University of Science and Technology)

E-mail: 79632609742@yandex.ru

Кинетика отверждения эпоксидной матрицы волокнистого композиционного материала изучалась методами динамической и изотермической дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данные динамических анализов процесса отверждения смолы использовались для определения полной теплоты, выделяющейся при отверждении. Для моделирования кинетики реакции использовались автокаталитические модели. Параметры модели для изотермических экспериментальных данных определялись подбором с помощью метода наименьших квадратов. Для моделирования кинетики отверждения при сложнопрофильных температурных режимах экспериментальные изотермические данные для различных температур были обработаны с помощью генетического алгоритма сортировки без доминирования NSGA-II, входящего в группу методов многоцелевой оптимизации для определения параметров модели. Описанный алгоритм и процедура реализованы в python. Для валидации моделей кинетики был смоделирован полный цикл отверждения эпоксидной смолы. Он включает в себя как участки с изотермической выдержкой при температурах 80 и 120 °С, так и участки с равномерным нагревом со скоростью 2°С/мин. Использование моделей с параметрами, определенными методами многокритериальной оптимизации, позволяет описать весь цикл отверждения одним набором кинетических параметров и снизить ошибку прогнозирования процесса отверждения при изготовлении композиционных материалов.

Curing kinetics of epoxy resin was studied by dynamic and isothermal differential scanning calorimetry (DSC). The total heat of epoxy resin cure is assumed to be heat released during dynamic scans. Autocatalytic have been applied to the experimental data in order to model the reaction kinetics. The model parameters for isothermal experimental data were determined by selection using the method of least squares. For modelling the cure kinetics under complex temperature regime, expe-

* Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015). Исследование было частично выполнено с использованием оборудования Красноярска, Региональный центр исследовательского оборудования Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН».

perimental isothermal data for various temperatures were processed using a genetic sorting algorithm without dominance (NSGA-II), which is part of a group of multi-objective optimization methods for determining model parameters. The described algorithm is realized in Python. For validation the kinetics models, a complete curing cycle of epoxy resin was modeled. It includes both areas with isothermal temperatures of 80 and 120 °C, and areas with uniform heating at a speed of 2 °C/min. The using of models with parameters determined by multi-objective optimization methods makes it possible to describe the entire curing cycle with one set of kinetic parameters and reduce the prediction error of the curing process.

Ключевые слова: кинетика отверждения, многокритериальная оптимизация, диффузия, ДСК.

Keywords: cure kinetics, multi-objective optimization, diffusion, DSC.

Понимание кинетики отверждения эпоксидных связующих имеет критическую роль для определения напряженно-деформированного состояния волокнистого композитного материала в процессе изготовления ввиду зависимости механических свойств полимерной матрицы от степени ее конверсии [1..3]. Смоделировать процесс отверждения возможно с помощью данных о тепловом потоке в зависимости от времени и температуры, полученных с помощью ДСК.

Среди моделей кинетики, наиболее распространенной является автокаталитическая модель Камала-Сурура [1]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 a^m)(1 - a)^n, \quad (1)$$

где $\frac{d\alpha}{dt}$ – скорость отверждения; k_1 и k_2 – константы скорости реакции; a – степень конверсии; m и n – кинетические параметры.

В настоящем подходе реакция отверждения является химически управляемой, не учитывая влияния диффузионных ограничений, за счет которых значительно снижается скорость реакции при высоких степенях конверсии [7].

В настоящей работе, наряду с моделью Камала-Сурура, использовался подход [4], в уравнения кинетики которого вводится максимально достижимая степень конверсии a_c при текущей температуре как поправочный коэффициент на поздних стадиях реакции:

$$f(a) = \frac{1}{1 + \exp(C(a - a_c))}, \quad (2)$$

где C – константа, зависящая от структуры, системы и текущей температуры.

Однако предположение, что температура стеклования изменяется линейно с изменением степени конверсии, неверно в широком диапазоне. Поэтому к выражению (2) стоит относиться как к эмпирическому.

В работе [4] приведено выражение, которое учитывает влияние молекулярной диффузии на величину скорости отверждения:

$$\frac{da}{dt} = \frac{Ka^m(1-a)^n}{1 + \exp(C(a - a_c))}. \quad (3)$$

Выражение описывает кинетику реакции отверждения эпоксидной смолы и при высоких степенях конверсии.

Целью работы является разработка метода моделирования кинетики отверждения эпоксидной матрицы волокнистого полимерного композиционного материала. Представленный метод позволяет определить наиболее подходящие модели и осуществить подбор таких параметров, которые обеспечивали бы высокую точность моделирования кинетики отверждения при режимах отверждения, реализуемых при производстве изделий на основе эпоксидных смол. Подбор параметров реализуется путем одновременной подгонки выбранной модели ко всем ДСК кривым. Приведено сравнение модели с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией с моделями с учетом и без учета диффузии, параметры которых были определены методом наименьших квадратов на основе данных,

полученных при изотермическом режиме отверждения.

Предложенная методика включает в себя следующие стадии.

1. Динамическое сканирование образцов эпоксидной смолы при различных скоростях нагрева: 2, 5, 10 и 20 °С/мин.

2. Определение общей теплоты реакции.

3. Проведение исследований процесса отверждения эпоксидной смолы в условиях изотермической выдержки при различных температурах: 80, 100, 120 °С.

4. Выбор моделей кинетики отверждения эпоксидной системы, подбор параметров методом наименьших квадратов.

5. Многокритериальная оптимизация на основе ДСК кривых, полученных при изотермических исследованиях.

6. Валидация моделей путем сравнения с экспериментальными данными, полученными при отверждении со сложным температурным профилем, включающим динамические участки нагрева и изотермические выдержки при различных температурах.

Понимание кинетики отверждения эпоксидных смол позволяет решать технологические вопросы, связанные с выбором оптимальных циклов отверждения полимерных матриц. Это особенно важно в разрезе управления размеро- и формостабильностью конечного изделия ввиду влияния изменения механических свойств полимерной матрицы в зависимости от степени конверсии на величину внутренних термических напряжений [5], [6].

В качестве полимерной матрицы в настоящей работе использовалась эпоксидная смола марки Т67 (ЗАО "ИНУМИТ", Россия). Она является двухкомпонентной системой, включающей в себя смеси эпоксидных смол на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, в качестве отвердителя здесь выступают ароматические и алифатические диамины.

Для исследования кинетики отверждения эпоксидной смолы в изотермических и неизотермических режимах в работе был использован дифференциально-сканирующий калориметр DSC25 (TA Instruments, США). При исследованиях неизотермических режимов отверждения образцов мы использо-

вали скорости нагрева 2, 5, 10, 20°С/мин от комнатной температуры до 300°С. Для изотермических режимов были выбраны температуры 80, 100 и 120°С со временем выдержки 240, 100 и 60 мин соответственно. После изотермической выдержки образцы нагревали со скоростью 10°С/мин до температуры 300°С, чтобы определить остаточную температуру реакции.

В работе для получения кинетических параметров реакции отверждения при изотермическом режиме отверждения использовали метод наименьших квадратов, реализованный в среде python. Параметры модели кинетики отверждения определяли с использованием многокритериальной оптимизации на основе ДСК кривых, полученных при изотермических исследованиях при помощи генетического алгоритма сортировки без доминирования NSGA-II.

Для определения максимальной теплоты реакции чистую эпоксидную смолу отверждали со скоростью нагрева 2 °С/мин. Теплота реакции, равная 416 Дж/г, в данной работе будет считаться теплотой полного отверждения связующего и использоваться для определения степени конверсии при неизотермических режимах отверждения. Степень конверсии в каждый момент времени a_t определялась согласно формуле [7]:

$$a_t = \frac{Q_t}{Q_{\text{пол}}}, \quad (4)$$

где Q_t – теплота реакции, выделившаяся к моменту времени t ; $Q_{\text{пол}}$ – теплота полного отверждения связующего.

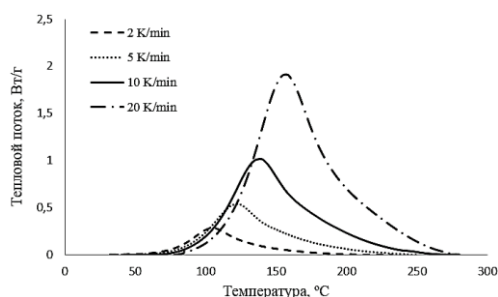


Рис. 1

Кривые отверждения связующего Т67 для различных скоростей нагрева представлены на рис. 1.

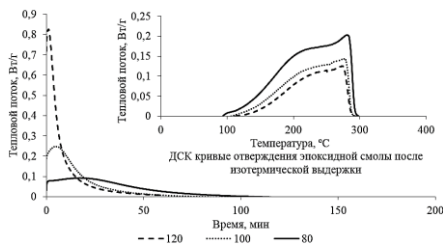


Рис. 2

Для исследования процесса отверждения при изотермической выдержке были выб-

Таблица 1						
Образец	T, °C	k_1	k_2	n	m	R ²
T67	80	0,0051	0,0706	2,4057	0,7504	0,9873
	100	0,0198	0,2833	3,2245	1,0307	0,9939

Модель (1) показывает высокую сходимость с экспериментальными данными, особенно при низких степенях конверсии, модель не учитывает диффузионные эффекты, которые могут возникнуть во время стеклования при изотермических измерениях ниже предельной температуры стеклования. При сравнении зависимостей скорости отверждения, выраженной изменением величины конверсии в единицу времени, от времени, полученных при помощи экспериментальных данных и данных из модели (1), представленных на рис. 3, можно отметить, что модель (1) предсказывает более высокие значения скорости отверждения на поздней стадии реакции.

Хотя модель Камала-Сурура не учитывает влияния диффузии на поздней стадии процесса отверждения, однако благодаря вариативности степенных показателей она достаточно адаптивна и позволяет находить такие значения своих параметров, при кото-

раны температуры 80, 100 и 120 °C, далее образцы смолы нагревались до 300 °C со скоростью 10 °C/мин для определения остаточной температуры реакции. Изотермические ДСК кривые отверждения эпоксидной смолы с последующим нагревом до 300°C приведены на рис. 2.

Метод наименьших квадратов, реализованный в среде python, использовался для получения кинетических параметров реакции отверждения, приведенных в табл. 1.

данная модель обеспечивает высокую сходимость с измеренными значениями при конкретных условиях.

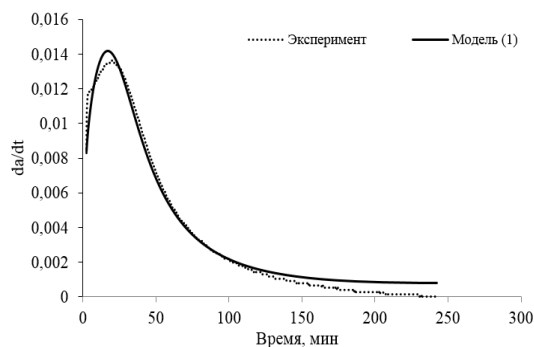


Рис. 3

В табл. 2 приведены параметры кинетической модели с учетом влияния диффузии. Для получения кинетических параметров модели (3) реакции отверждения также был использован метод наименьших квадратов, реализованный в среде python.

Таблица 2						
T, °C	k	m	n	C	R2	
80	0,0306	0,2746	1,3456	11,4148	0,9917	
100	0,1196	0,4112	2,4095	7,2717	0,9801	

Использование моделей с учетом диффузионных эффектов позволяет получить значения кинетических параметров, описывающих процесс отверждения с достаточной схожимостью во всем исследуемом диапазоне температур.

При определении единого набора кинетических параметров для модели отверждения эпоксидной смолы сложнопрофиль-

ного режима отверждения в работе был использован генетический алгоритм сортировки без доминирования NSGA-II. Он входит в группу методов многоцелевой оптимизации для определения параметров модели кинетики отверждения. Алгоритм поиска был выполнен с помощью платформы “рутоо” для программирования NSGA-II на python. В качестве конфликтующих це-

левых функций выступали зависимости сумм квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных данных от значений параметров модели. Энергия активации, значения параметров a_{co} , a_{ct} были определены из экспериментальных данных. Области допустимых значений для остальных параметров модели, таких как предэкспоненциальный множитель, степенные показатели n и m , коэффициент C , определялись исходя из значений, полученных методом наименьших квадратов для каждого режима исследования (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Наименования параметра	Значение параметра
Энергия активации, кДж	48,9
Предэкспоненциальный множитель	936249,0
m	0,45
n	2,54
C	2,5
a_{co}	-2,79
a_{ct}	0,01

Для валидации модели (3) с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией, а также модели (1) и модели (3), был смоделирован полный цикл отверждения эпоксидной смолы. Данный цикл отверждения включает в себя как участки с изотермической выдержкой при температуре 80 и 120°C, так и участки с равномерным нагревом со скоростью 2°C/мин. Циклы со сложным профилем температурного режима в большинстве случаев являются рекомендованными циклами отверждения эпоксидной смолы, так как позволяют добиваться наиболее высоких степеней конверсии. На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных данных с прогнозами представленных моделей.

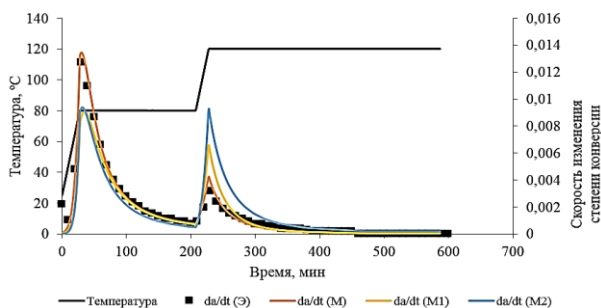


Рис.4

da/dx (Э) – скорость отверждения, полученная экспериментально, da/dx (М) – скорость отверждения согласно модели (3) с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией;

da/dx (М1) – скорость отверждения согласно модели (1);

da/dx (М2) – скорость отверждения согласно модели с учетом диффузии (3).

Для модели (3) с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией, коэффициент детерминации (R^2) составил 0,9921, для модели (1) и для модели (3) с параметрами, полученными методами наименьших квадратов, R^2 составили 0,8874 и 0,7340.

Для оценки адекватности моделей используется R^2 , а для сравнения сходимости моделей с экспериментальными значениями использовалась средняя абсолютная ошибка MAE, рассчитанная по формуле (5):

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - x_i|}{n} \quad (5)$$

Кроме этого был использован показатель sMAE, который равен средней абсолютной ошибке, масштабированной относительно среднего значения, где n – число точек выборки; y_i – смоделированные данные; x_i – экспериментальные данные (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Модель	R^2	MAE	sMAE
М	0,9921	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,089
М1	0,8874	$4,12 \cdot 10^{-4}$	0,276
М2	0,7340	$7,89 \cdot 10^{-4}$	0,451

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что методика нахождения параметров моделей кинетики отверждения с использованием методов многокритериальной оптимизации позволяет добиваться высокой сходимости с экспериментальными результатами. Использование модели с параметрами, определенными методами многокритериальной оптимизации, позволяет снизить среднюю относительную ошибку более чем в три раза, по сравнению с моделями, параметры которых определены без применения оптимизации.

Предлагаемый подход возможно использовать для кинетического моделирования отверждения эпоксидных систем при циклах отверждения, включающих в себя как участки с изотермической выдержкой, так и динамические участки.

ВЫВОДЫ

Моделирование процесса отверждения было произведено при помощи автокаталитических моделей с учетом и без учета диффузии для изотермических режимов отверждения.

В работе реализуется методика поиска единых параметров модели кинетики отверждения для различных изотермических режимов при помощи многокритериальной оптимизации.

Показано, что комбинация подходов автокаталитической модели процесса отверждения, учета диффузии и многокритериальной оптимизации позволят обеспечить высокую сходимость модели и экспериментальных данных при сложнопрофильных режимах отверждения, реализуемых при производстве изделий с использованием эпоксидных смол. Кроме этого преимуществом предлагаемого метода является отсутствие необходимости проведения большого числа экспериментов и нахождения отдельного подбора кинетических параметров для каждого участка режима отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kamal M. R., & Sourour S. (1973). Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science*. – 13(1), 59-64. doi:10.1002/pen.760130110

2. Ерофеев В.Т., Ивлев В.И., Мышкин А.В., Юдин В.А., Ельчищева Т.Ф., Сигачев А.Ф. Механические свойства отвержденной полиэфиракрилатной смолы МГФ-9 // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, № 6. С. 311...319. https://tp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/03/396_47.pdf

3. Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гаврилов Ю.В. Кинетическая модель термостабилизации полиакрилонитрильных волокон в атмосфере азота // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, № 6. С.129...135. https://tp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/03/396_18.pdf.

4. Haider M., Hubert P., & Lessard L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2007. 38(3). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.020>

5. Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Vlasov A.Y. The potential of using SWCNTs, MWCNTs and CNFs capable of increasing the composite material dimensional and technological stability as modifiers of a polymer matrix // *PNRPU Mechanics Bulletin*. – 2021. №4. P.98...110. doi: 10.15593/perm.mech/2021.4.10

6. Mehdi Javdanitehran, David Christian Berg, Erik Duemichen, Gerhard Ziegmann. An iterative approach for isothermal curing kinetics modelling of an epoxy resin system, *Thermochimica Acta*. – V. 623, 2016, Pages 72...79, ISSN 0040-6031, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.11.014>

7. Christina Kyriakou Tziamtzi, Konstantinos Chrissafis, Optimization of a commercial epoxy curing cycle via DSC data kinetics modelling and TTT plot construction, *Polymer*. – V. 230, 2021, 124091, ISSN 0032-3861. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124091>.

REFERENCES

1. Kamal M. R., & Sourour S. (1973). Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science*. – 13(1), 59-64. doi:10.1002/pen.760130110

2. Erofeev V.T., Ivlev V.I., Myshkin A.V., Yudin V.A., Elchishcheva T.F., Sigachev A.F. Mechanical properties of the cured polyester acrylate resin MGF-9 // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2021, № 6. S. 311...319.

3. Trofimenko E.A., Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Gavrilov Yu.V. Kinetic model of polyacrylonitrile fibre thermostabilisation in nitrogen atmosphere // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2021, № 6. S. 129...135.

4. Haider M., Hubert P., & Lessard L. (2007). Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(3).<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.020>

5. Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Vlasov A.Y. The potential of using SWCNTs, MWCNTs and CNFs capable of increasing the composite material dimensional and technological stability as modifiers of a polymer matrix // *PNRPU Mechanics Bulletin*. – 2021, №4. P. 98...110. doi: 10.15593/perm.mech/2021.4.10

6. Mehdi Javdanitehran, David Christian Berg, Erik Duemichen, Gerhard Ziegmann, An iterative approach for isothermal curing kinetics modelling of an epoxy resin system, *Thermochimica Acta*, Volume 623, 2016, Pages 72-79, ISSN 0040-6031, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.11.014>

7. Christina Kyriakou Tziamtzi, Konstantinos Chrissafis, Optimization of a commercial epoxy curing cycle via DSC data kinetics modelling and TTT plot construction, Polymer, Volume 230, 2021, 124091, ISSN 0032-3861. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124091>.

Рекомендована научной лабораторией "Интеллектуальные материалы и структуры" СибГУ им. М.Ф. Решетнева Поступила 31.10.22.
