

Научная статья

УДК 539.319

doi: 10.17223/19988621/89/9

Уравнения вязкоупругости не полностью отвержденного эпоксидного связующего при малых деформациях

Валерий Михайлович Пестренин¹, Ирина Владимировна Пестренина²,
Лидия Владимировна Ландик³, Татьяна Николаевна Поморцева⁴,
Андрей Федорович Мерзляков⁵

*^{1, 2, 3, 4, 5} Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия*

¹ PestreninVM@mail.ru

² IPestrenina@gmail.com

³ LidiaLandik@gmail.com

⁴ tata.lisica@yandex.ru

⁵ merzlyakov@psu.ru

Аннотация. Рассматривается комплексный расчетно-экспериментальный подход к описанию механического состояния эпоксидного связующего при малых деформациях в зависимости от степени его отверждения. Кинетическое трехпараметрическое уравнение конверсии строится на основе изотермических испытаний. Физические уравнения вязкоупругости в форме Вольтерра используют результаты испытаний стандартных образцов по программе: растяжение с заданной скоростью до заданной деформации, выдержка при фиксированной деформации в течение заданного времени.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, не полное отверждение, кинетическое уравнение, уравнение вязкоупругости, вспенивание

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/1025.

Для цитирования: Пестренин В.М., Пестренина И.В., Ландик Л.В., Поморцева Т.Н., Мерзляков А.Ф. Уравнения вязкоупругости не полностью отвержденного эпоксидного связующего при малых деформациях // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2024. № 89. С. 119–134. doi: 10.17223/19988621/89/9

Original article

Equations of viscoelasticity for an incompletely cured epoxy binder under small strains

Valeriy M. Pestrenin¹, Irena V. Pestrenina², Lidiya V. Landik³,
Tat'yana N. Pomortseva⁴, Andrey F. Merzlyakov⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Perm State University, Perm, Russian Federation

¹ PestreninVM@mail.ru

² IPestrenina@gmail.com³ LidiaLandik@gmail.com⁴ tata.lisica@yandex.ru⁵ merzlyakov@psu.ru

Abstract. In this paper, the mechanical state of an epoxy binder during incomplete curing is studied. The degree of curing is described by a three-parameter kinetic equation of conversion with the material parameters and their temperature dependence determined using mathematical optimization methods based on isothermal conversion data. Mechanical properties of the incompletely cured polymer are obtained with the use of experimental data on uniaxial loading of reference samples according to a program assuming stretching to a specified strain at a given rate and holding at a fixed strain during a specified period of time. The physical equations for the polymer under study are assumed to be linear viscoelastic Volterra equations under the condition that the volumetric deformation is elastic. A method for determining the material parameters of the equations, i.e., instantaneous elastic constants and relaxation kernels, is proposed. Curing of the epoxy binder in vacuum is accompanied by foaming due to the presence of air bubbles in the binder. This phenomenon is shown to be prevented by pre-curing up to the "barrier" level in atmospheric conditions. The research results can be used when calculating the technological processes of manufacturing structures made of composites.

Keywords: epoxy binder, incomplete curing, kinetic equation, viscoelasticity equation, foaming

Acknowledgments: This work was financially supported by the Government of the Perm Krai (project No. C-26/1025).

For citation: Pestrenin, V.M., Pestrenina, I.V., Landik, L.V., Pomortseva, T.N., Merzlyakov, A.F. (2024) Equations of viscoelasticity for an incompletely cured epoxy binder under small strains. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 89. pp. 119–134. doi: 10.17223/19988621/89/9

Введение

Эпоксидные полимеры широко используются в качестве связующих композиционных конструкционных материалов. Физико-механические свойства таких полимеров обуславливают и соответствующие свойства материалов изделий из композитов на всех этапах технологического процесса их изготовления [1], т.е. при непрерывно меняющейся степени отверждения полимера. Это обстоятельство делает актуальным изучение механических свойств эпоксидных связующих не только при полной степени отверждения полимера, но и в его промежуточных состояниях.

Свойства эпоксидных связующих изучают многие авторы [1–24]. В работе [2] свойства эпоксидных связующих, ненаполненных и наполненных углеродными нанотрубками, изучаются методом индентирования. Определяются кратковременная и длительная ползучесть полимера, в частности находится модуль Юнга для «нерелаксированного» и «релаксированного» материала. В [3] экспериментально изучаются релаксационные свойства эпоксидного полимера в зависимости от наполнителей (резиновые порошки, тальк, каолин, графит). В [4] рассматривается влияние доли активного разбавителя на релаксационные и прочностные свойства

полимера: вязкость, модуль упругости, прочность при растяжении. Исследования механических свойств связующих в зависимости от различных наполнителей описаны, например, в обзорной статье [5]. Математическое моделирование состояния эпоксидных связующих в опытах на одномерное нагружение приводится в работах [6–8]. В [6] изучается влияние наполнителей эпоксидной смолы (карбида кремния и бора, алюмосиликата), температуры и дополнительной термообработки на вязкие, упругие и пластические свойства отвержденного связующего. Его поведение описывается моделями Максвелла и Кельвина–Фойхта. В статье [7] приводится моделирование эпоксидного связующего при ступенчатой релаксации с промежуточной разгрузкой при малых деформациях. Показывается, что поведение рассматриваемой среды хорошо описывается уравнениями линейной термовязкоупругости. Моделирование поведения эпоксидного связующего при деформациях до 10% изучается в [8]. В этом случае авторы предлагают вязкоупругопластическую модель, хорошо описывающую поведение материала при малоцикловом нагружении. Заметим, что в упомянутых публикациях авторы не указывают степень отверждения изучаемого связующего. Неявно считается, что материал полностью отвержден. Возможность неполного отверждения связующего при заданном режиме полимеризации приводится, например, в [9], где изучается изменение его механических свойств вследствие доотверждения в процессе термообработки.

Процесс полимеризации связующего зависит от многих факторов (температура [11], наличие каталитической системы [12], модификаторов [13, 14], реагентов, способствующих образованию сетчатой структуры полимера [12], наполнителей [13, 15, 16], испарение реагентов [17, 18], воздействие на прохождение реакции радиационного излучения, электрического поля [19] и др. [20–24]), поэтому сложно оценить его текущую степень отверждения. Это обстоятельство обуславливает необходимость дополнения механических уравнений состояния связующего кинетическим уравнением конверсии. Разумно использовать феноменологическое кинетическое уравнение полимеризации [25], построенное на экспериментальных данных, так как такие данные, во-первых, содержат все особенности отверждающегося полимера и, во-вторых, определяют область адекватного применения такого уравнения.

В настоящей работе предлагается расчетно-экспериментальная методика комплексного изучения механических свойств эпоксидного связующего в процессе отверждения при малых деформациях. Методика включает построение кинетического уравнения конверсии эпоксидного связующего и материальных параметров модели его линейно вязкоупругого поведения.

Приведены примеры вычисления эффективных материальных вязкоупругих характеристик конкретных композиций.

1. Расчетно-экспериментальное построение кинетического уравнения отверждения эпоксидного связующего

Рассматривается феноменологическое уравнение с автоускорением и автозамедлением, описывающее конверсию связующего, предложенное в работе [25]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C [1 - k_2 (1 - C)] [1 + k_3 (1 - C)], \quad (1)$$

где $C = 1 - \beta$ – концентрация эпоксидных групп, β – степень отверждения связующего; коэффициенты уравнения k_1, k_2, k_3 определяются на основе экспериментальных данных и могут быть функциями температуры. Задача состоит в определении параметров уравнения (1) по изотермическим экспериментальным данным. Уравнение (1) интегрируется и представляется в форме:

$$t = \frac{\alpha\zeta}{\gamma} \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) + \frac{\alpha}{\alpha + \zeta} \ln \left| \frac{1 + \alpha C}{1 + \alpha C_0} \right| + \frac{\zeta}{\alpha + \zeta} \ln \left| \frac{1 - \zeta C}{1 - \zeta C_0} \right| \right], \quad (2)$$

где обозначено $\alpha = \frac{k_2}{1 - k_2}$, $\zeta = \frac{k_3}{1 + k_3}$, $\gamma = k_1 k_2 k_3$, $C_0 = C(t_0)$, t_0 – время начала испытаний.

По экспериментальным данным для каждой температуры испытаний T_i ($i = 1, \dots, m$), m – число изотермических опытов, строится система уравнений

$$t_{ij} = \frac{\alpha_i \zeta_i}{\gamma_i} \left[\ln \left(\frac{C_{i0}}{C_{ij}} \right) + \frac{\alpha_i}{\alpha_i + \zeta_i} \ln \left| \frac{1 + \alpha_i C_{ij}}{1 + \alpha_i C_{i0}} \right| + \frac{\zeta_i}{\alpha_i + \zeta_i} \ln \left| \frac{1 - \zeta_i C_{ij}}{1 - \zeta_i C_{i0}} \right| \right], \quad j = 1, \dots, n_i, \quad (3)$$

где n_i – число экспериментальных точек для T_i температуры. Система уравнений (3) решается приближенно. Погрешность вычислений оценивается по величине среднеквадратического отклонения

$$\delta_i = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^{n_i} \frac{(t_{ij} - \hat{t}_{ij})^2}{\hat{t}_{ij}^2}}, \quad (4)$$

где $\hat{t}_{ij}$ – время j -го измерения параметра C_{ij} в эксперименте.

В результате определяются параметры $k_1(T_i), k_2(T_i), k_3(T_i)$. В диапазоне температур, охватываемом экспериментальными данными, при произвольно изменяющейся температуре параметры $k_1(T), k_2(T), k_3(T)$ находятся аппроксимацией по $k_1(T_i), k_2(T_i), k_3(T_i)$, $i = 1, \dots, m$, или по формулам линейной интерполяции

$$k_j(T) = k_j(T_i) + \frac{k_j(T_{i+1}) - k_j(T_i)}{T_{i+1} - T_i} (T - T_i), \quad T_i < T < T_{i+1}; \quad j = 1, 2, 3; \quad i = \overline{1, (m-1)}. \quad (5)$$

Далее приводится построенное по предлагаемой методике феноменологическое кинетическое уравнение для двухкомпонентной смеси.

2. Феноменологическое уравнение конверсии для двухкомпонентной смеси

Рассматривалась двухкомпонентная смесь эпоксидной смолы на основе Бисфенола А фирмы Олдрич (Aldrich) (ММ = 374) – 10 массовых частей, и триэтилентетраамин ТЭТА фирмы Олдрич (Aldrich) – 1 массовая часть. Измерения кинетики отверждения эпоксидной смолы в изотермических опытах проводились методом инфракрасной спектроскопии. Смесь компонентов помещалась между тефлоновыми пленками с прокладкой толщиной 10 мкм. Пленки зажимались между стеклами бромида калия в спектральной кассете и помещались в спектрометр. Для проведения реакции при повышенной температуре использовался термощаф со стабилизацией температуры.

Спектры ИК-Фурье смеси компонентов регистрировались на спектрометре Excalibur MX3000 (Agilent, USA). Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} , число сканов 100, время записи одного спектра 2 мин. Для регистрации и обработки спектров использовалось программное обеспечение ResolutionPro.

Концентрация эпоксидных групп измерялась по интенсивности линии 915 см^{-1} колебаний эпоксидных групп в спектре ИК-поглощения. Интенсивность измеряемой линии нормализовалась на интенсивность линии колебаний ароматического кольца молекулы эпоксидной смолы при 1608 см^{-1} . Испытания проводились при четырех различных температурах: 20, 45, 60, 80°C [26].

Результаты измерений обрабатывались по методике, изложенной в разд. 1. Значения параметров k_1 , k_2 , k_3 в зависимости от температуры испытаний приведены в табл. 1 и на рис. 1 ($k_3 = \text{const}$).

Таблица 1

Значения параметров аппроксимации кинетического уравнения k_1 , k_2 , k_3 в изотермических испытаниях при 20, 45, 60 и 80°C

	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$	$T = 60^\circ\text{C}$	$T = 80^\circ\text{C}$
k_1	0.00106	0.00394	0.00996	0.0339
k_2	2.54	2.05	1.57	1.24
k_3	5.67	5.67	5.67	5.67
$\delta, \%$	50	8	7	12

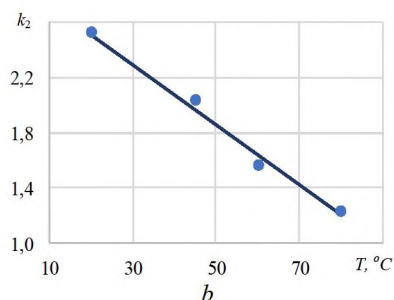
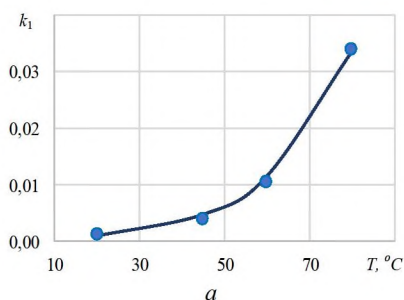


Рис. 1. Зависимость коэффициентов кинетического уравнения от температуры:

$a - k_1(T)$, $b - k_2(T)$

Fig. 1. Temperature dependence of coefficients in a kinetic equation: (a) $k_1(T)$ and (b) $k_2(T)$

Соответствующие этим параметрам кривые аппроксимации $C(t)$ строятся на основании аналитического решения (2) и приведены на рис. 2 сплошной линией (экспериментальные значения показаны точками).

Из табл. 1 видно, что наибольшее среднеквадратическое отклонение δ (см. равенство (4)) наблюдается при наименьшей температуре и отражает наибольший разброс экспериментальных данных.

Изотермические кривые конверсии в виде $C = C(t)$ из равенства (2) вследствие его трансцендентности получить затруднительно. Проще выполнить численное интегрирование уравнения (1). На рис. 2 представлены построенные таким путем кривые $C(t)$ для заданных температур 20, 45, 60 и 80°C и промежуточных 57 и 70°C . В последнем случае параметры k_1 , k_2 , k_3 вычислялись по интерполяционным формулам (5).

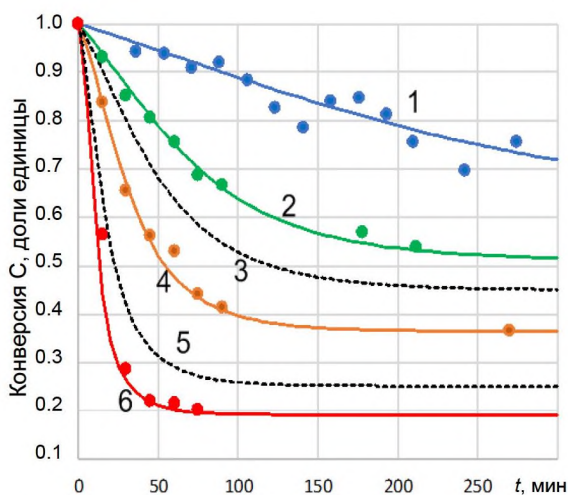


Рис. 2. Зависимость $C(t)$ в изотермических опытах:

1 – 20°C; 2 – 45°C; 3 – 57°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C; 6 – 80°C

Fig. 2. Dependence $C(t)$ in isothermal experiments: (1) 20, (2) 45, (3) 57, (4) 60, (5) 70, and (6) 80°C

Из рис. 2 видно, что расположение кривых для 57 и 70°C хорошо согласуется с их ожидаемым поведением.

3. Механические свойства не полностью отвержденного эпоксидного связующего

3.1. Одномерные испытания растяжение-релаксация-сжатие

Приведенные в разд. 2 расчетно-экспериментальные зависимости конверсии эпоксидного связующего от времени и температуры позволяют при заданном температурном нагружении оценить текущую степень отверждения. Экспериментальное определение механических свойств связующего, соответствующих его неполному отверждению, проводится в опытах на растяжение–релаксацию–сжатие на образцах, изготовленных по ГОСТ 270–75.

Испытания полученных образцов проводились на испытательной машине Zwick – Z-250. Для управления испытательной машиной использовалось универсальное программное обеспечение TestXpert фирмы Zwick. Для измерения статических и динамических усилий использовался датчик силы Xforce HP с номинальным усилием 2,5 кН. Погрешность измерения не превосходит 1% прилагаемой нагрузки. Деформация образцов измерялась с помощью контактного экстензометра датчика продольной деформации BTC-EXMACRO с начальной расчетной длиной 10–100 мм. Длина шупа 300 мм, диапазон измерения 80 мм, разрешение 0,6 мкм. Использование данного датчика позволило проводить измерения деформации в течение всего времени испытания. Образец во время испытания закреплялся с помощью винтовых захватов, обеспечивающих стабильность крепления образцов. Испытуемый образец нагружался до деформации 0,4% с постоянной скоростью 0,4–0,8 мм/мин, после чего подвижная траверса останавливалась, а измерение усилия продолжалось. Такое испытание на релаксацию проходило в течение 6 ч.

На рис. 3, 4 представлены результаты обработки трех испытаний не полностью отвержденного при 70°C образца при малых деформациях. Расчетное значение степени отверждения 75%.

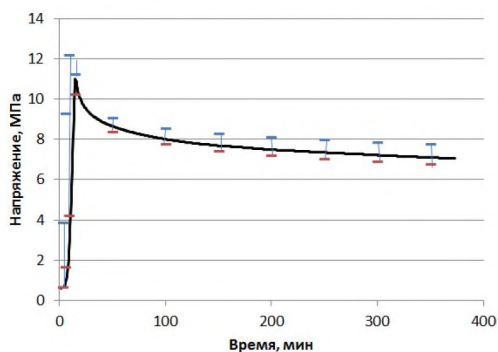


Рис. 3. Среднее напряжение в зависимости от времени и 95%-ный вероятностный доверительный интервал

Fig. 3. Average stress versus time and 95% probability confidence interval

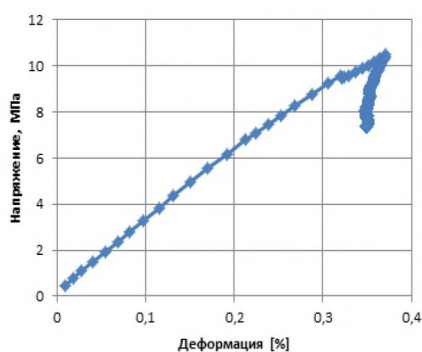


Рис. 4. Зависимость средних значений напряжений и деформаций в процессе проведения экспериментов

Fig. 4. Average stress–strain curve during experiments

3.2. Уравнения состояния не полностью отвержденного связующего при малых деформациях

Из представленных на рис. 3, 4 графиков видно, что не полностью отвержденное связующее проявляет вязкоупругие свойства. При описании вязкоупругого и вязкоупругопластического поведения материала в опытах на растяжение–сжатие образцов обычно используется метод структурного моделирования, обобщающий одномерные модели Максвелла и Фойхта [5, 7, 27]. При этом переход к описанию среды при сложном напряженно деформированном состоянии предполагает принятие дополнительных допущений (например, подобия девиаторов напряжений и деформаций) [28, 29].

В настоящей работе для описания вязкоупругого поведения связующего при малых деформациях применяется другой подход, основанный на использовании гипотез Больцмана [30]. Полагается, что в данном случае уравнениями состояния являются уравнения Вольтерра, материальные параметры которых (динамические константы и ядро релаксации сдвига) находятся из экспериментальных данных. Такой подход позволяет построить уравнения состояния связующего, справедливые при описании его сложного напряженно деформированного состояния без принятия дополнительных гипотез.

Примем, что объемное деформирование является упругим, тогда уравнения Вольтерра будут такими:

$$s_{ij} = 2G \varepsilon_{ij} - \int_0^t \Gamma(t - \tau) \varepsilon_{ij}(\tau) d\tau, \quad (6)$$

где $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma$ – девиатор напряжений, $\sigma = K\theta$, $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon$ – девиатор деформаций, $\varepsilon = \theta/3$, $\theta = (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})$, $K = const$ – объемный мо-

дуль упругости, $\Gamma(t)$ – ядро релаксации сдвига, G – мгновенный модуль сдвига. При одноосном нагружении лишь $\sigma_{11} \neq 0$, поэтому

$$\frac{2}{3}\sigma_{11}(t) = 2G\left(\varepsilon_{11}(t) - \frac{\sigma_{11}(t)}{9K}\right) - \int_0^t \Gamma(t-\tau)\left(\varepsilon_{11}(\tau) - \frac{\sigma_{11}(\tau)}{9K}\right)d\tau. \quad (7)$$

Это уравнение используется для определения материальных параметров на основании опытных данных.

3.3. Алгоритм метода нелинейной аппроксимации определения материальных параметров и функций физических уравнений (6) на основе экспериментальных данных

Ядро релаксации $\Gamma(t)$ разыскивается в виде суммы экспоненциального ряда

$\Gamma(t) = \sum_{i=1}^n C_i e^{-\alpha_i t}$; после его подстановки в (7) запишем

$$\sigma_{11}(t) = 3G\left(\varepsilon_{11}(t) - \frac{\sigma_{11}(t)}{9K}\right) - \frac{3}{2} \int_0^t \sum_{i=1}^n C_i e^{-\alpha_i(t-\tau)} \left(\varepsilon_{11}(\tau) - \frac{\sigma_{11}(\tau)}{9K}\right)d\tau. \quad (8)$$

Задача состоит в определении по экспериментальным данным параметров $G, K, C_1, C_2, \dots, C_n, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.

Алгоритм состоит в следующем. Из множества точек наблюдения эксперимента $t_1, t_2, \dots$ выбирается конечное число (L) узловых точек $\{t_{m_1}, t_{m_2}, \dots, t_{m_L}\}$, с использованием которых строится квадратичное среднее J для экспериментальных значений σ_{11} , ε_{11} и значений параметров $\tilde{\sigma}_{11}(t_{m_j})$, $\tilde{\varepsilon}_{11}(t_{m_j})$ в момент времени t_{m_j} , определенных по формуле (8):

$$J = \sqrt{\frac{1}{m_L} \left(\sum_{j=1}^{m_L} \left(1 - \frac{\tilde{\sigma}_{11}(t_{m_j})}{\sigma_{11}(t_{m_j})} \right)^2 \right)}. \quad (9)$$

Для момента времени t_{m_j} введем обозначения

$$f(t_{m_j}) = \left(\varepsilon_{11}(t_{m_j}) - \frac{\sigma_{11}(t_{m_j})}{9K} \right), \quad \Phi_i(t_{m_j}) = \int_0^{t_{m_j}} e^{-\alpha_i(t_{m_j}-\tau)} f(\tau) d\tau \quad (10)$$

и перепишем (8) в виде:

$$\tilde{\sigma}_{11}(t_{m_j}) = 3G f(t_{m_j}) - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^n C_i \Phi_i(t_{m_j}). \quad (11)$$

При вычислении интеграла в формуле (10) используется его свойство аддитивности:

$$I = \int_0^t e^{-\alpha_i(t-\tau)} f(\tau) d\tau = \sum_{k=1}^m \int_{t_{k-1}}^{t_k} e^{-\alpha_i(t_k-\tau)} f(\tau) d\tau, \quad (12)$$

а также линейная интерполяция на промежутке $[t_{k-1}; t_k]$ подинтегральной функции $f(\tau) = \left(\varepsilon_{11}(\tau) - \frac{\sigma_{11}(\tau)}{9K} \right)$. Поиск минимума функции J по параметрам аппрок-

симуляции осуществляется следующим образом. Прежде всего строятся условия стационарности этой функции по $G, C_1, C_2, \dots, C_n$, которые являются линейными уравнениями относительно этих параметров. Построим такую систему линейных уравнений относительно линейной группы неизвестных параметров, используя необходимые условия минимума функции (9):

$$1) \frac{\partial J}{\partial G} = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^{m_L} \left[\left(1 - \frac{\tilde{\sigma}(t_{m_j})}{\sigma(t_{m_j})} \right) \frac{1}{\sigma(t_{m_j})} f(t_{m_j}) \right] = 0; \quad (13)$$

$$2) \frac{\partial J}{\partial C_q} = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^{m_L} \left[\left(1 - \frac{\tilde{\sigma}(t_{m_j})}{\sigma(t_{m_j})} \right) \frac{1}{\sigma(t_{m_j})} \Phi_q(t_{m_j}) \right] = 0, \quad q = 1, \dots, n.$$

В результате получаем систему линейных уравнений относительно $G, C_1, C_2, \dots, C_n$:

$$A_{11}G + A_{12}C_1 + A_{13}C_2 + \dots = B_1, \quad (14)$$

$$A_{(q+1)1}G + A_{(q+1)2}C_1 + A_{(q+1)3}C_2 + \dots = B_{(q+1)}, \quad q = 1, \dots, n,$$

где обозначено

$$B_1 = \sum_{j=1}^{m_L} \frac{f(t_{m_j})}{\sigma(t_{m_j})}, \quad A_{11} = 3 \sum_{j=1}^{m_L} \frac{f^2(t_{m_j})}{\sigma^2(t_{m_j})},$$

$$A_{1(i+1)} = -\frac{3}{2} \sum_{j=1}^{m_L} \frac{\Phi_i(t_{m_j}) f(t_{m_j})}{\sigma^2(t_{m_j})}, \quad i = 1, \dots, n, \quad B_{q+1} = \sum_{j=1}^{m_L} \frac{\Phi_q(t_{m_j})}{\sigma(t_{m_j})},$$

$$A_{(q+1)1} = 3 \sum_{j=1}^{m_L} \frac{f(t_{m_j}) \Phi_q(t_{m_j})}{\sigma^2(t_{m_j})}, \quad A_{(q+1)(i+1)} = -\frac{3}{2} \sum_{j=1}^{m_L} \frac{\Phi_i(t_{m_j}) \Phi_q(t_{m_j})}{\sigma^2(t_{m_j})}, \quad i = 1, \dots, n.$$

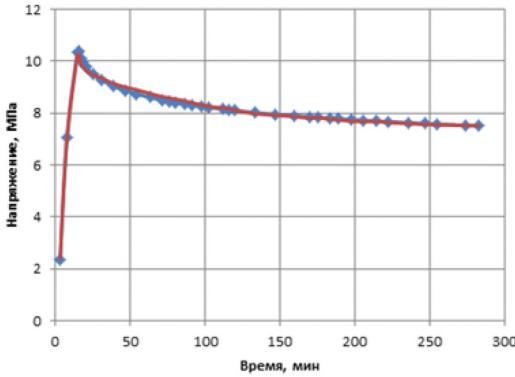


Рис. 5. Сравнение экспериментальных напряжений (точки) с результатами их аппроксимации (линия) для степени отверждения 75%

Fig. 5. Comparison of experimental stresses (dotted line) with their approximations (solid line) for a curing degree of 75%

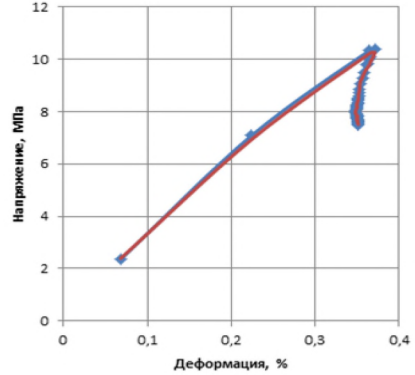


Рис. 6. Сравнение экспериментально полученной зависимости σ – ε (точки) с результатами их аппроксимации (линия) для степени отверждения 75%

Fig. 6. Comparison of the experimental dependence σ – ε (dotted line) with its approximation (solid line) for a curing degree of 75%

Решение системы линейных уравнений (14), подставленное в (9), позволяет оставить в качестве неопределенных неизвестных лишь оставшиеся параметры $K, \alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$, которые определяются методом Нелдера–Мида (деформируемых многогранников) [31] из условия минимума функции J .

Критериями достоверности получаемого решения являются малость значения (допускаемая погрешность) среднеквадратического отклонения (9), устойчивость решения к выбору узловых точек $\{t_{m_1}, t_{m_2}, \dots, t_{m_L}\}$.

Результаты вычисления материальных параметров уравнения (8) для случаев 45, 67 и 75% степени отверждения образцов приводятся на рис. 5, 6 и в табл. 2.

Таблица 2

Параметры аппроксимации для уравнения (8)

Степень отверждения	45%	67%	75%
G [МПа]	807.0	944.0	1 527.0
$1/K$ [МПа ⁻¹]	0.0005	0.0017	0.00013
C_1 [МПа/мин]	4.5	5.71	6.71
C_2 [МПа/мин]	2.79	49.94	1 257.6
α_1 [1/мин]	0.007	0.016	0.017
α_2 [1/мин]	0.01	0.105	1.14
Среднеквадратичная погрешность J , %	1.2	2.3	1.3

Данное исследование показало, что физические уравнения не полностью отвержденного связующего при малых деформациях вполне удовлетворительно описываются уравнениями Вольтерра линейной вязкоупругости.

3.4. Особенности полимеризации в вакууме

В работе [26] предлагается технология изготовления космических крупнобаритных конструкций из препрега с не полностью отвержденным связующим и последующим их развертыванием и отверждением в космосе в условиях вакуума.



Рис. 7. Исходный и вспененный образцы

Fig. 7. Initial and foamed samples

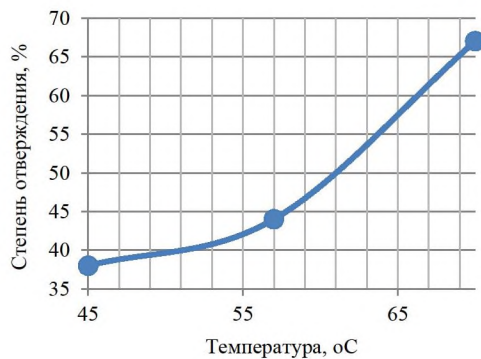


Рис. 8. Зависимость барьерной степени отверждения от температуры

Fig. 8. Temperature dependence of the barrier curing degree

Показывается, что при отверждении эпоксидного связующего в вакууме критичным является испарение его активных компонентов, значительное уменьшение которого может быть достигнуто предотвращением полимера. Еще одной особенностью отверждения связующего в вакууме является его вспенивание из-за наличия в нем пузырьков воздуха (рис. 7).

Эффект вспенивания зависит от температуры. При этом для каждой температуры существует «барьерная» степень отверждения, начиная с которой образец в вакууме не вспенивается (рис. 8). Такая степень отверждения отвечает отверждению образца в условиях атмосферного давления. Например, для рассмотренного выше эпоксидного связующего при температуре 70°C барьерной степенью отверждения будет 67%. Механические свойства 67%-ного отверждения связующего описываются параметрами, приведенными в табл. 2. Представление о барьерной степени может использоваться при оценке степени отверждения связующего в препрегах, используемых в доотверждаемых в условиях вакуума конструкциях.

Заключение

Предложен комплексный расчетно-экспериментальный подход к описанию механического состояния эпоксидного связующего при малых деформациях в зависимости от степени его отверждения. Подход базируется на экспериментальных данных: изотермических испытаниях по отверждению эпоксидного связующего и длительных опытах при одноосном нагружении образцов. Полученные данные обрабатываются с использованием математических методов оптимизации для определения материальных параметров уравнения конверсии и физических уравнений вязкоупругости в форме Вольтерра. Результаты исследования могут использоваться в расчетах технологических процессов изготовления конструкций из композитов, а также в прогнозировании поведения конструкций космического назначения, доотверждаемых в условиях вакуума в открытом космосе.

Список источников

1. Сахабутдинова Л.Р., Сметанников О.Ю., Ильиных Г.В. Численное моделирование процесса изготовления крупногабаритного композитного кокона с учетом термовязкоупругости // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2022. № 76. С. 165–181. doi: 10.17223/19988621/76/12
2. Нацик В.Д., Фоменко Л.С., Лубенец С.В. Исследование ползучести и стеклования эластомеров методом микроиндентирования: эпоксидная смола и нанокompозиты на ее основе // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 5. С. 940–952.
3. Садикова М.М., Хамраева М.К. Эпоксидные композиционные материалы и их влияние на физико-механические свойства полимеров // Universum: технические науки : электронный научный журнал. 2020. № 6 (75). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9796> (дата обращения: 03.06.2023).
4. Молоков М.В., Низин Д.Р., Низина Т.А., Старцев О.В. Результаты экспериментальных исследований полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих // Орапёв-online. 2014. № C2 (40). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rezultaty-eksperimentalnyh-issledovaniy-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov-na-osnove-nizkovyazkih-epoksidnyh-svyazuyuschih> (дата обращения: 03.06.2023).
5. Manickam R., Lakshmi Narasimhan R., Nagarajan S., Damodaran V.K., Devarajan B. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: a review // E-Polymers. 2022. V. 22 (1). P. 898–916. doi: 10.1515/epoly-2022-0080

6. Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р., Долинская Р.М., Мозгалева В.В. Вязкоупругие свойства износостойких эпоксидных композитов // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 5. С. 72–77.
7. Böckenhoff P., Gundlach C., Kästner M. Experimental characterization and modeling of the material behavior of an epoxy system // SN Appl. Sci. 2020. V. 2 (1702). P. 1–13. doi: 10.1007/s42452-020-03451-1
8. Rocha I.B.C.M., van der Meer F.P., Raijmakers S., Lahuerta F., Nijssen R.P.L., Shys L.J. Numerical/experimental study of the monotonic and cyclic viscoelastic/viscoplastic/fracture behavior of an epoxy resin // International Journal of Solids and Structures. 2019. V. 168. P. 153–165. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2019.03.018
9. Lascano D., Quiles-Carrillo L., Torres-Giner S., Boronat T., Montanes N. Optimization of the Curing and Post-Curing Conditions for the Manufacturing of Partially Bio-Based Epoxy Resins with Improved Toughness // Polymers. 2019. V. 11 (1354). doi: 10.3390/polym11081354
10. Karkanas P.I., Partridge I.K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling // J Appl Polym Sci. 2000. V. 77 (7). P. 1419–1431. doi: 10.1002/1097-4628(20000815)
11. Pater J.T.M., Weicker G., van Swaaij W.P.M. Polymerization of liquid propylene with a fourth generation Ziegler-Natta catalyst: Influence of temperature, hydrogen, monomer concentration, and prepolymerization method on polymerization kinetics // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 1421–1435.
12. Захарова В.Г., Кавардина В.А. Кинетическое уравнение элементарной реакции // Поколение будущего: взгляд молодых ученых – 2021 : сб. ст. 10-й Междунар. молодежной науч. конф. Курск : Юго-Зап. гос. ун-т, 2021. Т. 4. С. 35–38.
13. Хозин В.Г., Зыкова Е.С. Модифицирование эпоксидных связующих наночастицами для полимеркомпозитной арматуры // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 18. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modifitsirovanie-epoksidnyh-svyazuyuschih-nanochastitsami-dlya-polimerkompozitnoy-armatury> (дата обращения: 03.06.2023).
14. Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Petrakova V.V., ..., Omuchin D.V., Sirotin I.S. Isothermal kinetics of epoxyphosphazene cure // Polimers. 2021. V. 13 (2). Art. 297. P. 1–16. doi: 10.3390/polym13020297
15. Kovaleva E.G., Savotchenko S.E. Kinetic features of polymerization of epoxy resin modified by silicon-containing additives and mineral fillers // Polymer Engineering & Science. 2022. V. 62 (1). P. 75–82. doi: 10.1002/pen.25833
16. Abhijit S., Mahanwar P.A., Bambole V.A. Effect of polypyrrole on the properties of conventional epoxy coatings // Pigment & Resin Technology. 2013. Vol. 42 (5). P. 317–325. doi: 10.1108/PRT-04-2011-0030
17. Кондюрин А.В., Комар Л.А., Свистков А.Л. Моделирование кинетики реакции отверждения композиционного материала на основе эпоксидного связующего // Механика композиционных материалов и конструкций. 2010. Т. 16, № 4. С. 597–611.
18. Свистков А.Л., Комар Л.А., Кондюрин А.В., Мальцев М.С., Терпузов В.Н. Испарение молекул отвердителя в реакции полимеризации эпоксидной смолы // Материалы XI Междунар. конф. по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ'2016). М. : Моск. авиационный ин-т, 2016. С. 385–387.
19. Jingkuan Duan, Jun Zhang, Pingkai Jiang. Effect of external electric field on morphologies and properties of the cured epoxy and epoxy/acrylate systems // Journal of Applied Polymer Science. 2012. V. 125 (2). P. 902–914. doi: 10.1002/app.33368
20. Kupriyanova E.V., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Pachina A.N., Morozova T.V. Optimization of Properties of Epoxy Binders during Their Modification // Polymer Science. Series D. 2021. Vol. 14 (4). P. 483–488. doi: 10.1134/S1995421221040109
21. Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y., Il'in S.O., Malkin A.Y. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry // Polymer Science. Series A. 2018. V. 60 (5). P. 683–690.

22. Роцин Д.Е., Патлажан С.А., Берлин А.А. Моделирование свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоиницировании // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2022. Т. 64 (1). С. 71–80. doi: 10.31857/S2308113922010065
23. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы : учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
24. Kim W.G., Lee J.Y. Cure Properties of Methacrylate-Type Prepolymer That Include Cyclohexane Moiety // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. V. 92 (1). P. 43–52. doi: 10.1002/app.13635
25. Малкин А.Я., Бегушев В.П. Химическое формование полимеров. М. : Химия, 1991. 240 с.
26. Kondyurin A. Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space. Elsevier, 2022. 630 p.
27. Морозов И.А., Свистков А.Л. Структурно-феноменологическая модель механического поведения резины // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2008. Т. 14, № 4. С. 583–596.
28. Качанов Л.М. Теория ползучести. М. : Физматгиз, 1960. 455 с.
29. Одqvist Ф. Технические теории ползучести // *Механика : сб. переводов и обзоров*. 1959. № 2. С. 101–111.
30. Ильюшин А.А., Победря Б.Е. Основы математической теории термовязкоупругости. М. : Наука. 1970. 280 с.
31. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М. : Мир. 1975. 536 с.

References

1. Sakhabutdinova L.R., Smetannikov O.Yu., Il'nykh G.V. (2022) Chislennoe modelirovanie protsessa izgotovleniya krupnogabaritnogo kompozitnogo kokona s uchetom termovyazkouprugosti [Numerical simulation of the process manufacture of large-scale composite shell taking into account thermo viscoelastic]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 76. pp. 165–181. doi: 10.17223/19988621/76/12
2. Natsik V.D., Fomenko L.S., Lubenets S.V. (2013) Issledovanie polzuchesti i steklovaniya elastomerov metodom mikroindentirovaniya: epoksidnaya smola i nanokompozity na ee osnove [Investigation of the creep and glass transition of elastomers by the microindentation method: Epoxy resin and related nanocomposites]. *Physics of the Solid State*. 55. pp. 1020–1033. doi: 10.1134/S1063783413050260
3. Sadikova M.M., Khamraeva M.K. (2020) Epoksidnye kompozitsionnye materialy i ikh vliyaniye na fiziko-mekhanicheskie svoystva polimerov [Epoxy composite materials and their influence on physical-mechanical properties of polymers]. *Universum: Tekhnicheskie nauki – Universum: Technical Sciences*. 6(75). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9796>
4. Molokov M.V., Nizin D. R., Nizina T.A., Startsev O.V. (2014) Rezul'taty eksperimental'nykh issledovaniy polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove nizkovyazkikh epoksidnykh svyazuyushchikh [Experimental studies of polymer composites based on low-viscosity epoxy binders]. *Ogarev-Online*. C2(40).
5. Manickam R., Lakshmi Narasimhan R., Nagarajan S., Damodaran V.K., Devarajan B. (2022) Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. *E-Polymers*. 22(1). pp. 898–916. doi: 10.1515/epoly-2022-0080
6. Poloz A.Yu., Ebich Yu.R., Dolinskaya R.M., Mozgalev V.V. (2013) Vyazkouprugie svoystva iznosostoykikh epoksidnykh kompozitov [Viscoelastic properties of wear resistant epoxy composites]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 5. pp. 72–77.
7. Böckenhoff P., Gundlach C., Kästner M. (2020) Experimental characterization and modeling of the material behavior of an epoxy system. *SN Applied Sciences*. 2(1702). pp. 1–13. doi: 10.1007/s42452-020-03451-1

8. Rocha I.B.C.M., van der Meer F.P., Raijmakers S., Lahuerta F., Nijssen R.P.L., Sluys L.J. (2019) Numerical/experimental study of the monotonic and cyclic viscoelastic/viscoplastic/fracture behavior of an epoxy resin. *International Journal of Solids and Structures*. 168. pp. 153–165. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2019.03.018
9. Lascano D., Quiles-Carrillo L., Torres-Giner S., Boronat T., Montanes N. (2019) Optimization of the curing and post-curing conditions for the manufacturing of partially bio-based epoxy resins with improved toughness. *Polymers*. 11(8). Article 1354. doi: 10.3390/polym11081354
10. Karkanas P.I., Partridge I.K. (2000) Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling. *Journal of Applied Polymer Science*. 77(7). pp. 1419–1431. doi: 10.1002/1097-4628(20000815)
11. Pater J.T.M., Weicker, G., van Swaaij W.P.M. (2003) Polymerization of liquid propylene with a fourth generation Ziegler-Natta catalyst: Influence of temperature, hydrogen, monomer concentration, and prepolymerization method on polymerization kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*. 87. pp. 1421–1435.
12. Zakharova V.G., Kavardina V.A. (2021) Kineticheskoe uravnenie elementarnoy reaktsii [Kinetic equation of elementary reaction]. *Sbornik statey 10-y Mezhdunarodnoy molodyozhnoy nauchnoy konferentsii*. 4. pp. 35–38.
13. Khozin V.G., Zykova E.S. (2013) Modifikatsirovanie epoksidnykh svyazuyushchikh nanochastitsami dlya polimerkompozitnoy armatury [Modification of epoxy binders with nanoparticles for polymer composite reinforcement]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of the Technological University*. 18. pp. 178–181.
14. Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Petrakova V.V., Shutov V.V., Kireev V.V., Onuchin D.V., Sirotin I.S. (2021) Isothermal kinetics of epoxyphosphazene cure. *Polimers*. 13(2). Article 297. pp. 1–16. doi: 10.3390/polym13020297
15. Kovaleva E.G., Savotchenko S.E. (2022) Kinetic features of polymerization of epoxy resin modified by silicon-containing additives and mineral fillers. *Polymer Engineering & Science*. 62(1). pp. 75–82. doi: 10.1002/pen.25833
16. Abhijit S., Mahanwar P.A., Bambole V.A. (2013) Effect of polypyrrole on the properties of conventional epoxy coatings. *Pigment & Resin Technology*. 42(5). pp. 317–325. doi: 10.1108/PRT-04-2011-0030
17. Kondyurin A.V., Komar L.A., Svistkov A.L. (2010) Modelirovanie kinetiki reaktsii otverzheniya kompozitsionnogo materiala na osnove epoksidnogo svyazuyushchego [Modeling the kinetics of the curing reaction of a composite material based on an epoxy binder]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsey – Mechanics of Composite Materials and Structures*. 16(4). pp. 597–611.
18. Svistkov A.L., Komar L.A., Kondyurin A.V., Mal'tsev M.S., Terpugov V.N. (2016) Isparenie molekul otverditelya v reaktsii polimerizatsii epoksidnoy smoly [Evaporation of hardener molecules in the polymerization reaction of epoxy resin]. *Materialy XI Mezhdunarodnoy konferentsii po neravnovesnym protsessam v soplakh i struyakh. Moskovskiy aviatsionnyy institut*. pp. 385–387.
19. Duan J., Zhang J., Jiang P. (2012) Effect of external electric field on morphologies and properties of the cured epoxy and epoxy/acrylate systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 125(2). pp. 902–914. doi: 10.1002/app.33368
20. Kupriyanova E.V., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Pachina A.N., Morozova T.V. (2021) Optimization of properties of epoxy binders during their modification. *Polymer Science, Series D*. 14(4). pp. 483–488. doi: 10.1134/S1995421221040109
21. Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y., Il'in S.O., Malkin A.Y. (2018) Kinetics of curing of epoxy oligomer by diaminodiphenyl sulfone: rheology and calorimetry. *Polymer Science, Series A*. 60(5). pp. 683–690. doi: 10.1134/S0965545X18050012
22. Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A. (2022) Modelirovanie svobodno-radikal'noy polimerizatsii pri periodicheskom fotoinitsirovanii [Simulation of free-radical polymeriza-

- tion during periodic photoinitiation]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya B – Polymer Science, Series B*. 64(1). pp. 71–80. doi: 10.31857/S2308113922010065
23. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. (2013) *Polimernye kompozitsionnye materialy (chast' 1): uchebnoe posobie* [Polymer composite materials (part 1): Textbook]. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta.
 24. Kim W.G., Lee J.Y. (2004) Cure properties of methacrylate-type prepolymer that include cyclohexane moiety. *Journal of Applied Polymer Science*. 92(1). pp. 43–52. doi: 10.1002/app.13635
 25. Malkin A.Ya., Begishev V.P. (1991) *Khimicheskoe formovanie polimerov* [Chemical molding of polymers]. Moscow: Khimiya.
 26. Kondyurin A. (2022) *Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space*. Elsevier.
 27. Morozov I.A., Svistkov A.L. (2008) Strukturno-fenomenologicheskaya model' mekhanicheskogo povedeniya reziny [Structural phenomenological model of mechanical behavior of filled rubber]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktivnykh materialov – Mechanics of Composite Materials and Structures*. 14(4). pp. 583–596.
 28. Kachanov L.M. (1960) *Teoriya polzuchesti* [Creep theory]. Moscow: Fizmatlit.
 29. Odkvist F. (1959) Tekhnicheskie teorii polzuchesti [Technical theories of creep]. *Sbornik perevodov «Mekhanika»*. 2. pp. 101–111.
 30. Il'yushin A.A., Pobedrya B.E. (1970) *Osnovy matematicheskoy teorii termovязкоупругosti* [Fundamentals of the mathematical theory of thermoviscoelasticity]. Moscow: Nauka.
 31. Khimmelblau D. (1975) *Prikladnoe nelineynoe programmirovaniye* [Applied nonlinear programming]. Moscow: Mir.

Сведения об авторах:

Пестренин Валерий Михайлович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ) (Пермь, Россия). E-mail: PestreninVM@mail.ru

Пестренина Ирина Владимировна – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ) (Пермь, Россия). E-mail: IPestrenina@gmail.com

Ландик Лидия Владимировна – инженер кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ) (Пермь, Россия). E-mail: LidiaLandik@gmail.com

Поморцева Татьяна Николаевна – заведующая учебно-методическим кабинетом кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ) (Пермь, Россия). E-mail: tata.lisica@yandex.ru

Мерзляков Андрей Федорович – заведующий учебно-научной лабораторией термомеханических методов испытаний кафедры вычислительной и экспериментальной механики Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ) (Пермь, Россия). E-mail: merzlyakov@psu.ru

Information about the authors:

Pestrenin Valeriy M. (Candidate of Physics and Mathematics, Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: pestreninvm@mail.ru

Pestrenina Irena V. (Candidate of Technical Sciences, Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: ipestrenina@gmail.com

Landik Lidiya V. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: LidiaLandik@gmail.com

Pomortseva Tat'yana N. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: tata.lisica@yandex.ru

Merzlyakov Andrey F. (Perm State University, Perm, Russian Federation). E-mail: merzlyakov@psu.ru

Статья поступила в редакцию 03.06.2023; принята к публикации 03.06.2024

The article was submitted 03.06.2023; accepted for publication 03.06.2024