

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОСТОТВЕРЖДЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2012 В. И. Постнов, О. Л. Бурхан, А. Э. Рахматуллин, О. Ю. Мантусова, Е. К. Никитин

Ульяновский научно-технологический центр
Всероссийского института авиационных материалов

Рассмотрены результаты влияния факторов постотверждения на свойства полимерных композиционных материалов.

Полимерные композиционные материалы, температура стеклования, постотверждение.

Нарушение технологического режима изготовления препрегов и формования изделий из них может привести к снижению температуры эксплуатации конструктивных элементов из полимерно-композиционных материалов (ПКМ).

Кроме того, в процессе эксплуатации в данных конструкциях возможны их разрушения в виде расслоений и изменений геометрической формы.

Температура стеклования (T_g) показывает предельную рабочую температуру полимерной матрицы в композиционном материале. Это граница перехода её из стеклообразного состояния в упругоэластичное. Таким образом, изменение температуры стеклования детали вследствие воздействия эксплуатационных факторов (температуры и влажности) сказывается на долговечности конструкции в период эксплуатации.

Значение температуры стеклования можно использовать для косвенного определения степени отверждения элемента конструкции из ПКМ и позволяет сделать вывод о способности отформованной детали работать длительно при высоких температурах без снижения упругопрочностных свойств.

Для определения температуры стеклования можно использовать температурную зависимость любого свойства, связанного с тепловым движением звеньев цепи полимера, например, изменение удельного объёма, удельной теплоёмкости, тангенса угла диэлектрических потерь, коэффициента диффузии, коэффициента газопроницаемости, величины деформации [1]. Для определения

температуры стеклования чаще всего используются следующие методы:

- метод динамического механического анализа (ДМА), который основан на измерении изменения геометрии образца в процессе его периодической деформации по синусоидальному закону в условиях контролируемой нагрузки, смещения, температуры, атмосферы;

- термомеханический анализ (ТМА), который основан на измерении температурной деформации образца под действием постоянной или периодической нагрузки. Этот метод позволяет найти точку начала размягчения материала и охарактеризовать его вязкоупругие свойства материала в широком температурном диапазоне. ТМА осуществляется путём приложения постоянной нагрузки и измерения изменений размеров образца в вертикальном направлении. Измерение может проводиться как в отсутствие внешней нагрузки, так и при приложении силы;

- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), позволяющая регистрировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причём их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры.

Недостатками данных методов является то, что это разрушающие методы контроля, которые не позволяют определить темпе-

ратуру стеклования ПКМ в изготовленной детали в процессе её эксплуатации.

Цель эксперимента – выявить влияние факторов постотверждения на свойства стекло-, органо- и углепластиков после эксплуатационного воздействия, а также разработать методику измерения температуры стеклования неразрушающим методом. Для исследований выбраны композиты с различными типами связующих и видами формования, которые подвергались воздействию температуры и влажности.

Для определения температуры стеклования по величине деформации разработан микропроцессорный прибор, макет которого представлен на рис. 1.



Рис. 1. Макет микропроцессорного прибора для измерения температуры стеклования

Прибор позволяет определить текущее изменение толщины образца под идентором в процессе его нагрева, а также изменение скорости и амплитуды затухания ультразвуковых колебаний при прохождении их через слой формуемого композиционного материала с выводом информации на компьютер в цифровом и графическом видах. Принцип действия установки основан на продавливании образца исследуемого материала цилиндрическим стержнем (идентором). В процессе измерения на экран дисплея выводятся в виде графических кривых изменение толщины под идентором и температуры в исследуемом материале. В установке имеется программатор температурного режима, который

позволяет задавать скорость набора температуры в диапазоне от 0,5 до 10°С/мин.

Температура стеклования определяется по второй производной изменения толщины образца в процессе нагрева. Определение и контроль T_g материала образца представлен на рис. 2.

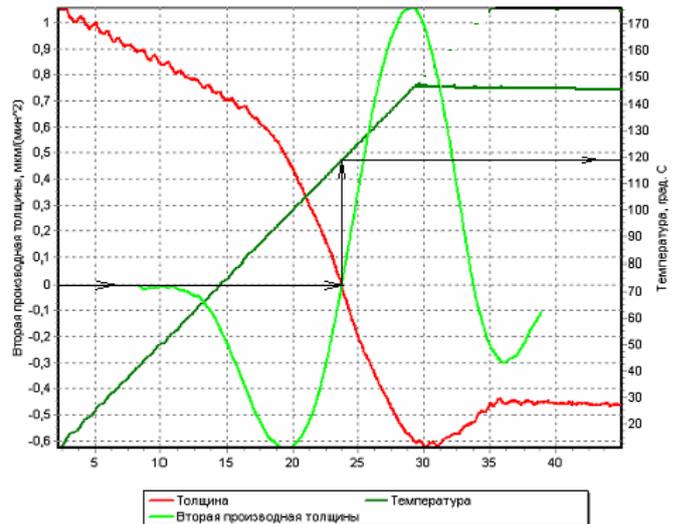


Рис. 2. Контроля T_g в полимерном материале

Разработанная установка позволяет определить температуру стеклования неразрушающим методом, что даёт возможность оценить эксплуатационную надёжность конструкции из ПКМ во время планового осмотра.

Для сравнительного анализа полученных результатов при определении температуры стеклования в образцах из ПКМ проведено измерение T_g этих же материалов на термоанализаторе "Mettler". Полученные результаты имеют расхождение в пределах 5%.

Исследовано влияние режима термообработки на температуру стеклования ПКМ с различными типами связующих. Образцы подвергались воздействию температуры и влажности. Результаты представлены на графиках (рис. 3,4).

Для стеклопластиков на полиэфирном связующем исследование влияния режима постотверждения показало, что температура стеклования может увеличиваться на 40÷60% по сравнению с исходным отвержденным состоянием (рис. 3) за счёт дополнительной термообработки, так называемого процесса постотверждения.

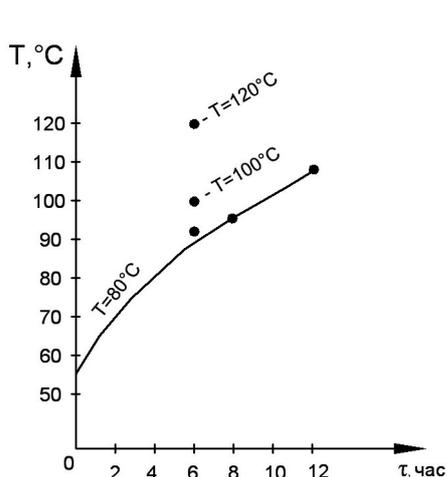


Рис. 3. Стеклопластик на полиэфирном связующем

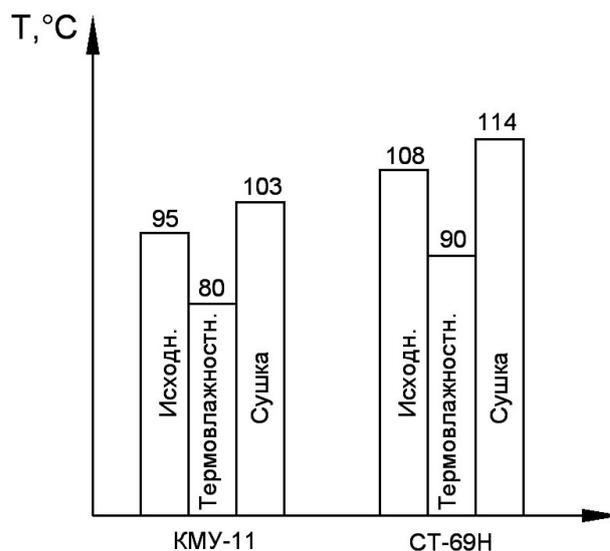


Рис. 4. ПКМ на связующем ЭДТ-69н

ПКМ на ЭДТ-69н находились в климатической камере при 100% влажности и температуре 75°C в течение 24 ч. Вес образцов после влагопоглощения увеличился на 20% и температура стеклования уменьшилась на 15%. После сушки образца при температуре 90°C в течение 15 ч температура стеклования увеличилась в среднем на 7% по сравнению с исходной (рис. 4).

Влияние вида технологического процесса формирования панелей из ПКМ и последующей термообработки представлено в табл. 1.

Таблица 1. Влияние вида технологического процесса формирования панелей из ПКМ и последующей термообработки

№ п/п	Вид армирующего наполнителя	Связующее	Вид формования, вид подвода энергии для процесса формования	Воздействие на образец	T_g , °C	
					до	после
1	стеклоткань Т-10-14	эпоксидное ЭДТ-69н	вакуумное формование	термообработка при 130°C в течение 2 ч	108	126
2	стеклоткань Т-10-14	эпоксидное ЭДТ-69н	формование вакуумное совместное с прессовым	термообработка при 135°C в течение 3 ч	108	114
3	стеклоткань Т-10	эпоксидное ЭДТ-69н (предварительно отвакуумировано)	вакуумное формование	термообработка при 130°C в течение 2 ч	108	125
4	ТС26П(34)	винилэфирное дион 9700	вакуумное формование с УФ отверждением	термообработка при 100°C	73	105
5	ТС26П(34)	винилэфирное дион 9700	вакуумное формование с УФ отверждением	термообработка при 150°C	73	120
6	стеклоткань Т-10-14	эпоксидное ЭДТ69н	формование вакуумное	климатическая камера, сушка	108	114
7	УТ-900-2,5	эпоксидное ЭДТ69н	формование вакуумное	климатическая камера, сушка	95	103

По результатам исследования образцов №1-3 можно сделать вывод, что последующее постотверждение с помощью вакуумного формования позволяет повысить значение температуры стеклования ПКМ на 16%.

Из табл. 1 видно, что температура стеклования при различных способах и режимах формования при последующем нагреве и выдержке растёт, что говорит о способности материала сохранять эксплуатационные характеристики после климатических воздействий при последующем постотверждении.

После проведения исследований температурной деформации образцы были подвергнуты механическим испытаниям на испытательной машине ZWICK/ROELL Z050. В результате выяснилось, что упруго-прочностные свойства образцов после исследования T_g практически не отличаются от исходных свойств ПКМ (табл. 2). Также наблюдается повышение механических свойств материалов, подвергнутых термообработке или выдержки материала во влажной среде с последующей его сушкой [2,3].

Таблица 2. Упруго-прочностные свойства образцов после исследования T_g

Обозначение образца	Предел прочности			Модуль упругости при растяжении E_B , ГПа
	растяжение σ_p , МПа	сжатие $\sigma_{сж}$, МПа	изгиб 3-точечный $\sigma_{изг}$, МПа	
Стеклопластик Т10-14 + ЭДТ-69Н				
без нагрева	591	520	741	29
после локального нагрева	579	527	764	29
Органопластик СВМ арт. 538/1-89 + ВК36РТ-140				
без нагрева	737	137	330	30
после локального нагрева	723	134	327	30

Из образцов ПКМ после определения T_g были изготовлены шлифы со срезом по оси зон нагрева для микроструктурного анализа структуры ПКМ в местах локального нагрева. Для сравнительного анализа изменения структуры ПКМ проведены исследования микроструктуры в местах, не подвергавшихся локальному нагреву. Исследования показали, что деструкции матрицы в ПКМ и разрушения волокон наполнителя не наблюдается, окисление связующего не выявлено. Таким образом, зона воздействия датчика прибора не приводит к структурным изменениям ПКМ в процессе контроля T_g (рис.5,6).

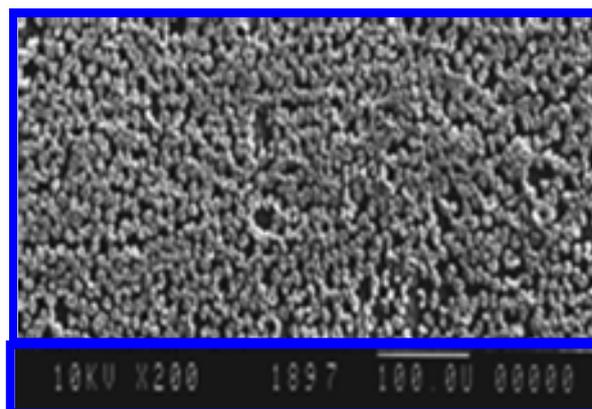


Рис. 5. Микроструктура участка поверхности стеклопластика на основе связующего ЭДТ-69 и ЭЛУР-II-0,1 без нагрева: $\times 2000$

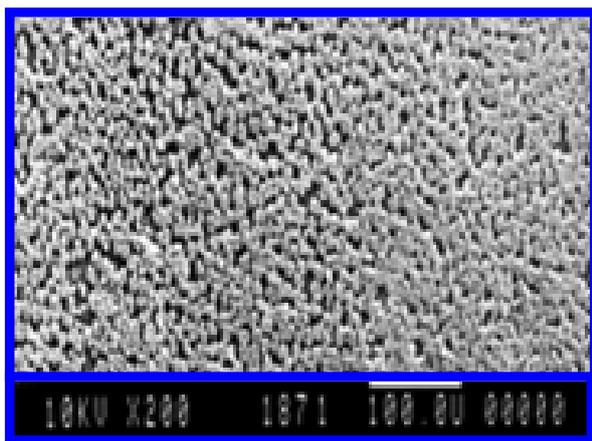


Рис. 6. Микроструктура участка поверхности стеклопластика на основе связующего ЭДТ-69 и ЭЛУР-II-0,1 в зоне нагрева $\times 2000$

Исследования макро- и микроструктуры образцов внешней поверхности стеклопластика в зоне нагрева показали, что его структура в области локального нагрева на поверхности композитов под датчиком, в зоне и вдали от зоны нагрева практически не изменяются (рис. 7,8).

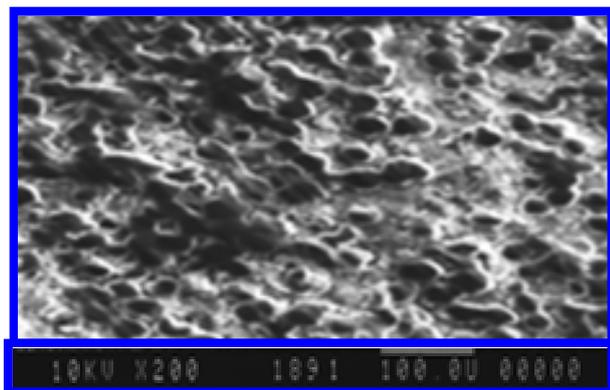


Рис. 7. Микроструктура участка поверхности стеклопластика на основе связующего ЭДТ-69 и ткани Т-10-14 без нагрева: $\times 2000$

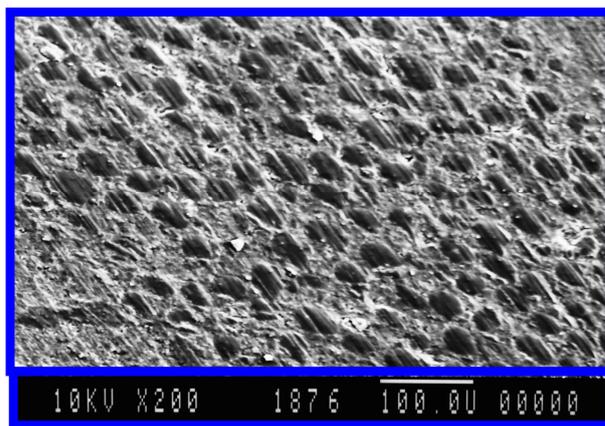


Рис. 8. Микроструктура участка поверхности стеклопластика на основе связующего ЭДТ-69 и ткани Т-10-14 в зоне нагрева: $\times 2000$

Результаты исследования показали, что постотверждение детали позволяет увеличивать температуру стеклования полимерной матрицы в ПКМ, не уменьшая её упругопрочностных свойств.

Библиографический список

1. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структур и свойств полимеров [Текст]: учеб. пособ. / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Биклушин. – КГТУ, Казань, 2002. - 604 с.
2. Влияние условий экспозиции на прочностные свойства композиционных материалов [Текст] / В.А. Ефимов, В.Н. Кириллов, А.К. Шведкова [и др.] // Сб. докладов IX междунар. науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2012». – М.: Изд.ЦАГИ. 2012.
3. Музыченко, В.П. Механика удара на следственно-деформируемых систем. Феноменологическая механика пробиваемых композитов [Текст] / В.П. Музыченко, В.И. Постнов. – Даугавпилс: ДВАИУ МО СССР, 1985. – 205с.

RESEARCH OF INFLUENCE THE PROCESSES TO AFTERHARDENING GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF PKM

© 2012 V. I. Postnov, O. L. Burhan, A. E. Rahmatullin, O. Yu. Mantusova, E. K. Nikitin

Ulyanovsk Science & Technology Center VIAM

The results of investigations of the influence of on afterhardening the temperature glass transition PKM

Polymer composites, glass transition temperature, postcure.

Информация об авторах

Постнов Вячеслав Иванович, доктор технических наук, заместитель начальника, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: untcviam@viam.ru. Область научных интересов: композиционные материалы.

Бурхан Олег Леондович, начальник сектора, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: untcviam@viam.ru. Область научных интересов: композиционные материалы.

Рахматуллин Айрат Эмирович, инженер-технолог, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: untcviam@viam.ru. Область научных интересов: композиционные материалы.

Мантусова Ольга Юрьевна, инженер-технолог, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: untcviam@viam.ru. Область научных интересов: композиционные материалы.

Никитин Евгений Константинович, инженер-технолог, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов. E-mail: untcviam@viam.ru. Область научных интересов: композиционные материалы.

Postnov Vyacheslav Ivanovich, doctor of technical sciences, deputy chief of the UNTC VIAM, Ulianovsk. E-mail: untcviam@viam.ru. Area of Research: Polymer composites.

Burhan Oleg Leondovich, chief of sector, Ulyanovsk Science & Technology Center VIAM. E-mail: untcviam@viam.ru. Area of Research: Polymer composites.

Rakhmatullin Airat Emirovich, engineer, Ulyanovsk Science & Technology Center VIAM. E-mail: untcviam@viam.ru. Area of Research: Polymer composites.

Mantusova Olga Yurievna, engineer, Ulyanovsk Science & Technology Center VIAM. E-mail: untcviam@viam.ru. Area of Research: Polymer composites.

Nikitin Eugenij Konstantinovich, engineer, Ulyanovsk Science & Technology Center VIAM. E-mail: untcviam@viam.ru. Area of Research: Polymer composites.