

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ

© 2009 В.И. Постнов

Ульяновский научно-технологический центр, филиал ФГУП ВИАМ

Поступила в редакцию 20.07.2009

В работе представлена методика определения содержания полимерных связующих в угле-, органо- и органоуглепластиках. По результатам исследований получены корреляционные зависимости содержания связующих в полимерных композиционных материалах (ПКМ) от изменения их массовых характеристик при нагреве.

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные материалы, массовые характеристики, нагрев.

Методики термического анализа (ТА) широко используются в количественном и качественном анализе, при определении важных физических и механических свойств материалов, в фундаментальных исследованиях природы химических реакций.

Большое распространение получили методы, основанные на измерении определенных свойств веществ как функции температуры. При изучении процесса деструкции и стабилизации свойств полимеров используется термогравиметрический анализ (ТГА), а при исследовании тепловых эффектов в нагреваемом полимере – дифференциальный термический анализ (ДТА). Эти методы объединены в приборе “Дериватограф Q-1000” и применяются для определения термических характеристик новых структур, сополимеров с различным соотношением мономеров, при выборе оптимальных условий синтеза или термообработки [1, 2].

Существующие методики определения содержания связующего в органопластиках и углепластиках, составляющих гибридную композицию при динамическом нагреве имеют недостатки.

Основным недостатком вышеназванной методики является невозможность создания идентичных условий во всех случаях. Другими словами, кривые чистого связующего в составе КМ будут неидентичные [3]. Факторы, влияющие на характер кривой: скорость нагрева печи; атмосфера печи; форма держателя образца; масса образца; растворимость в образце выделяющихся из него газов; размер частиц; теплота реакции; плотность упаковки частиц образца; состав образца; теплопроводность.

Идентичность кривых можно обеспечить лишь введением в анализ оценки кривой ДТГ [4,

3, 5]. По кривой ДТГ можно точно определить температуры начала, *max* скорости и завершения реакции, а также разделить два близко лежащих процесса.

Применяемая термогравиметрия обеспечивает одновременно точность и быстроту оценки по сравнению перед химическим методом, методом ИКС и ЯМР. Однако ошибкой было бы оценивать соотношение компонентов только лишь по максимуму кривых ДТГ или площадью под кривой [6] без оценки ТГА. Реакции деструкции связующих и органоволокну близки, но не перекрываются полностью, что служит основанием для разрабатываемой методики [4]. В случае перекрывающихся друг друга реакций изменение веса на кривой ТГ между двумя *max*. Погрешность этого метода незначительна, если реакции перекрываются незначительно, или молекулярные веса их сильно различаются. Опыт показывает, что ход начального и конечного участка кривой ДТГ является довольно симметричным, поэтому ошибка невелика, если минимум кривой принимается за точку, где одна реакция закончена, а вторая только началась. Утверждается, что первая реакция вызывает минимум кривой изменение веса, тождественное тому, которое вызвано второй реакцией до минимума кривой.

Используя результаты анализа литературных источников и многочисленные эксперименты, был сделан выбор режима работы дериватографа для различных типов полимерных связующих, по которым сделан вывод, что характер изменений на дериватограммах мало зависит от скорости нагрева. При этом смещаются только температуры, характеризующие начало и конец физико-химических процессов, происходящих в образце. С увеличением скорости нагрева эти температуры увеличиваются. Поэтому была принята скорость нагрева образцов – 20°С/мин. При такой скорости нагрева ошибка эксперимента

Постнов Вячеслав Иванович, доктор технических наук, заместитель директора по науке.
E-mail: untcviam@gmail.com.

между параллельными измерениями по методике составила не более 0,3 %. Все режимы регистрирующего устройства подбирались исходя из удобства обработки диаграмм:

- скорость подачи диаграмм 5 мм/мин;
- максимальная температура нагрева 650 °С (диапазоне 1000 °С);
- чувствительность по каналам: ДТГ – 500 μV , ДТА – 250 μV , ТГ – 500 μV .

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Навеска. Вес исследуемого образца подбирается таким образом, чтобы заполнялся весь объем тигля. Навеска при этом не превышает значения 350 ч 400 мг.

Тигель. Проведен эксперимент по определению влияния тигля на ход анализа со связующим ФП-520, так как диаграмма данного связующего наиболее сложная и имеет два характерных пика и наполнитель.

Из рис. 1 видно, что в платиновом тигле с крышкой процессы окисления начинаются при более высокой (на 5÷10 °С) температуре для связующих и органоволокон, а для углеволокна нет отклонений температуры в исследуемых диапазонах температур. Таким образом, был выбран тигель платиновый с крышкой, так как анализ

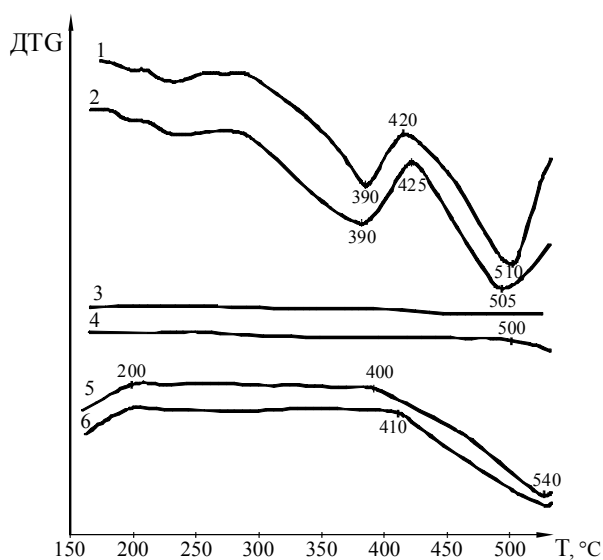


Рис. 1. Характер изменения ДТГ для компонентов ПКМ:

1 – ДТГ для ФП-520 в керамическом тигле; 2 – ДТГ для ФП-520 в платиновом тигле; 3 – ДТГ для ЛУП-01, Элур П-01 в платиновом тигле; 4 – ДТГ для углеволокна в керамическом тигле; 5 – ДТГ для сатина, саржи, трикотажа из СВМ в керамическом тигле; 6 – ДТГ те же материалы (пункт 5) в платиновом тигле

композиционного материала будет протекать в атмосфере газов, выделяющихся при деструкции связующего, что сдерживает предел окисления наполнителя.

Состояние образца. Влияние габаритов образца на характер изменения ДТГ проводилось на органопластиках с ЭДТ-69. На рис. 2 заметно влияние размеров образца. В монолитном, крупном образце задерживается выход легколетучих веществ. Пик в области 135 °С характерен для всех органопластиков и будет рассмотрен ниже. В крупном и мелком образцах температуры пика деструкции связующего в области 340 °С снижены. Температуры 200 °С и 430 °С для образца органопластика измельченного и образца средних размеров остаются неизменными и характеризуют конец выделения легколетучих веществ и раздел между деструкцией связующего и органоволокна. Таким образом, размер одного образца в навеске ограничен размерами 2x5x10 мм.

Обработка диаграммы. Основным параметром для расчета содержания связующего выбрано изменение веса образца, определяемое по диаграмме ТГ, в диапазоне температур деструкций связующего, которые определяются по диаграмме ДТГ.

Использование ДТГ для количественного определения содержания связующего не дало положительных результатов, так как площадь под кривой зависит от чувствительности регистрирующего устройства и различно у разных приборов. Весы же поверяются для всех приборов.

Выбор начальной температуры. Из рис. 3 видно, что для углепластиков вес не меняется вплоть до начала деструкции. Для органопластиков наблюдается характерный пик в области

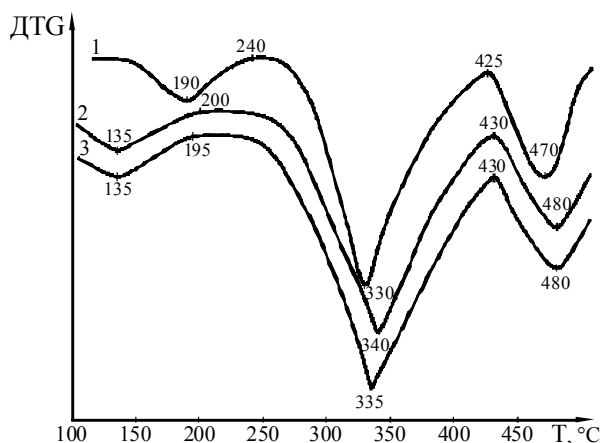


Рис. 2. Диаграмма ДТГ органопластика на ЭДТ-69:

1 – один крупный образец; 2 – образец разрезан на 4 размером 2x5x10 мм; 3 – образец измельчен для частиц размером не более 1 мм

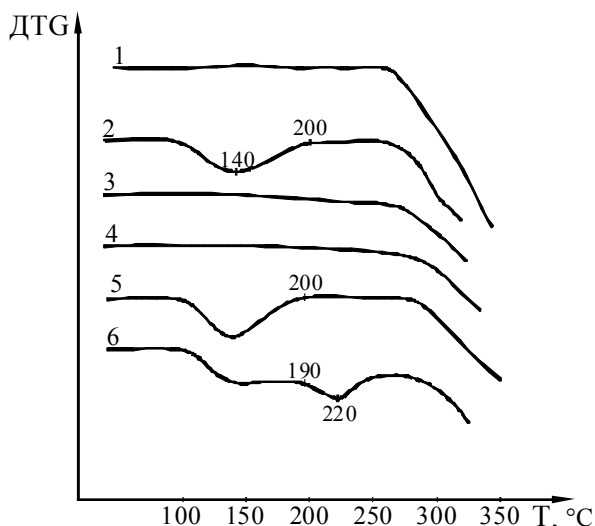


Рис. 3. Диаграммы ДТГ:

1 – углепластик; 2 – органоволокно (потеря веса $Dm=4\%$); 3 – тот же образец органоволокна после смачивания в воде и сушки на воздухе ($Dm=1\%$); 4 – образец органопластика (СВМ+ЭДТ-69н), отвержденного при повышенной температуре; 5 – органопластик (СВМ+ЭДТ-69н); 6 – органопластик (СВМ+ФП-520)

$T=120\div 130\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с выходом адсорбированных продуктов из образца. Высушенный при $100\text{ }^\circ\text{C}$ образец органопластика (СВМ+ЭДТ-69н) при первом испытании (диаграмма 2) имеет характерный пик и потерю веса до $200\text{ }^\circ\text{C}$ (4%). При повторном испытании этого же образца пика нет даже при прямом увлажнении и сушке на воздухе. Образец отвержденного органопластика имеет тот же пик, за который ни вода, ни летучие вещества не ответственны.

Таким образом начальная температура T_1 для ФП-520 принимается равной $190\text{ }^\circ\text{C}$, для остальных связующих – $200\text{ }^\circ\text{C}$. T_1 является средним значением по результатам многочисленных испытаний.

Выбор конечной температуры. Конечная температура T_2 выбиралась как среднее значение по результатам большого числа испытаний на образцах с различным содержанием связующих и рассчитывалась по формуле

$$T_2 = \frac{\sum_1^n T_3}{n},$$

Таблица 1. Значения температуры T_1 и T_2

Марка связующего	5-211Б	5-211БН	ЭДТ-69н	УП-2227	ФП-520
$T_1, \text{ }^\circ\text{C}$	200	200	200	200	190
$T_2, \text{ }^\circ\text{C}$	480	440	440	480	480

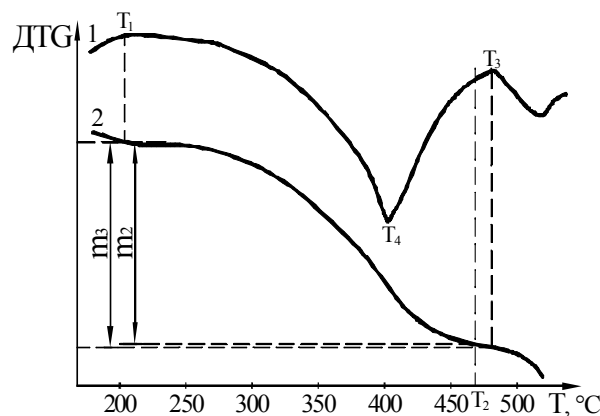


Рис. 4. Диаграммы:

1 – ДТГ органопластиков на УП-2227, ЭДТ-69н, 5-211Б и 5-211БН; 2 – ТГ органопластиков

где T_3 – температура раздела между деструкцией связующего и органоволокна (рис. 4). Расчет проводился для T_2 и T_3 . Данные сравнивались между собой.

Для ФПР-520 расчет вели по T_2 , так как явного раздела не было и T_3 считалась по наличию ступеньки на общей картине деструкции третьего пика связующего и деструкции СВМ. Расчет гибридных композиций велся по T_1, T_2 и T_3 органопластика на основе соответствующего связующего. Температуры T_1 и T_2 для всех связующих приведены в табл. 1.

Обработка диаграммы. На диаграмме ДТГ (рис. 4) отмечалось место раздела деструкций связующего и наполнителя, соответствующее T_3 . На диаграмме T отмечались температуры T_1 и T_2 . Проводились пунктирные линии, соответствующие T_1, T_2, T_3 до пересечения с ТГ. Изменение веса от T_1 до T_2 обозначено m_2 , от T_1 до T_3 соответственно m_3 . Величина навески m_0, C_0 – содержания связующего, полученные m_2, m_3 являлись основой для расчета градуировочной зависимости.

Подготовка образцов. Проверка влияния режимов формования (без вакуума, под вакуумом, в автоклаве, в печи, с заниженным температурным режимом и т.д.) на характеристики ДТГ показала, что они отсутствуют.

Образцы для градуировочных кривых готовились следующим образом:

- образцы наполнителя размером $5,0 \times 5,0$ мм взвешивались с точностью $0,2$ мг;
- готовились растворы связующего различной концентрации;

Таблица 2. Диапазон изменения содержания связующего в различных видах пластика

Вид пластика	Тип связующего	Количество образцов	Диапазон изменения содержания связующего % (вес)	
			min	max
Углепластик (УП)	5-211Б	80	46,91	52,01
Органопластик (ОП)	5-211Б	50	47,92	62,07
УП	5-211БН	60	51,85	58,72
ОП	5-211БН	50	48,5	63,86
ОП	ФП-520	120	28,32	67,51
УП	УП-2227	50	44,82	50,26
ОП	УП-2227	160	38,7	68,10
УП	ЭДТ-69	80	39,8	64,48
ОП	ЭДТ-69	121	45,29	74,53
Органоуглепластик (ОУП)	ЭДТ-69	80	43,8	58,06
ОУП	УП-2227	100	39,0	67,0
ОУП	5-211Б	80	47,6	60,5
ОУП	2-211БН	60	49,2	63,2

- пропитка, сушка и формование в печи по режимам, соответствующим данному связующему;
 - готовые образцы взвешивались и рассчитывалось содержание связующего;
 - образец разрезался на навески и подвергался анализу на дериватографе.

Расчет проводился по суммарным данным всего образца. Данные градуировочных образцов в табл. 2.

Снятие дериватограмм. Проводилась на двух дериватографах Q-1000 по режимам, приведенным ранее. Каждый образец делился в среднем на 4 навески, причем измерение не менее, чем на 10 образцов проводили на обоих дериватографах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПКМ

Основные факторы. На каждой дериватограмме отмечались следующие параметры (рис. 4): T_1 – по ДТГ, m_1 – по ТГ, T_3 – ДТГ, m_3 – по ТГ, T_4 – по ДТГ – температура максимальной скорости деструкции связующего, m_2 – по ТГ после расчета T_2 .

По отмеченным параметрам дериватограмм рассчитывались следующие факторы:

$$T_2 = \frac{\sum_1^n T_3}{n}; \tag{1}$$

$$m_c = \frac{m_0 \cdot C}{100\%}, \tag{2}$$

где m_c – масса связующего в образцах;
 m_0 – навеска;
 C – содержание связующего (%);

$$\frac{m_2}{m_0} \text{ и } \frac{m_3}{m_0} \text{ – относительные потери масс со-}$$

ответственно до температур T_2 и T_3 .

$$\Delta T = \frac{\sum_1^n (T_3 - T_4)}{n}, \tag{3}$$

где для одного связующего величина ΔT должна быть постоянна.

На дериватограмме отмечалась потеря массы m_4 , соответствующая разнице между m_1 и массой, соответствующей температуре $T_4 + \Delta T$.

Рассчитывалась относительная потеря массы $\frac{m_4}{m_0}$.

Значения ΔT приведены в табл. 3

Поиск основных закономерностей. Проводилось определение следующих зависимостей:

$$C = f\left(\frac{m_2}{m_0}\right); \quad C = f\left(\frac{m_3}{m_0}\right); \quad C = f\left(\frac{m_4}{m_0}\right);$$

$$m_c = f(m_2); \quad m_c = f(m_3); \quad m_c = f(m_4).$$

Была составлена программа поиска приведенных выше зависимостей.

Таблица 3. Значения ΔT

	5-211Б	5-211БН	УП-2227	ФП-520	ЭДТ-69
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	80	120	75	90	95

Расчет коэффициентов $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ проводился для следующих видов управлений:

$$y = \epsilon_0 + \epsilon_1 x; \quad y = \epsilon_0 + \epsilon_1 \frac{1}{x}; \quad y = \epsilon_0 + (\epsilon_1 x)^{\epsilon_2};$$

$$y = \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot x + \epsilon_2 \cdot x^2; \quad y = \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot x + \epsilon_2 \cdot z.$$

Отбор приемлемой зависимости производился по коэффициенту корреляции R между рассчитанными по уравнению данными и исходными. Для тех же рассчитанных значений функций y_p и исходных y_0 вычислялось среднее квадратичное отклонение S .

Расчетные данные для ПКМ приведены в табл. 4 - 8 только для коэффициентов, которые дают $R > 0,8$ и $S < 1,5\%$. При равных параметрах R и S предпочтение отдается более простому линейному уравнению.

Проверка полученных уравнений проводилась на серийных материалах, полученных в производстве изделий из органоластика. Сравнение результатов проводилось по нескольким методикам в т.ч. по методике весового контроля, используемой в серийном производстве. Результаты анализа приведены в табл. 9.

Таким образом, разработанная методика позволяет проводить точный контроль содержания связующего в органо- и органоуглепластиках, что необходимо для проведения прочностных расчетов высоконагруженных конструкций из ПКМ и оценки их качества в условиях серийного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аненкова Н.Г., Сахарова Л.Н.* Применение физико-химических методов для изучения процессов деструкции и стабилизации свойств полимеров // Пластические массы. 1987. № 7. С. 15
2. *Барнес П.А.* Область применения новых методов и оборудования в термическом анализе. (перевод Р-22076) *Thermochimica Acta*, 1987. 114 с.
3. *Уэндланд У.* Термические метода анализа, Мир, 1978. 505 с.
4. *Паулик Ф., Паулик Й., Эрдей Л.* Теоретические основы дериватографии. Будапешт, 1974. 412 с.
5. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров, М., Мир, 1983. 457 с.
6. *Балог Н. и др.* Применение методик термического анализа к изучению пиролитического разложения и воспламеняемости некоторых полимеров. *Thermochimica Acta*, 1985. 93 с.

Таблица 4. Коэффициенты уравнений для 5-211Б

Вид ПКМ	Вид уравнения	B_0	B_1	B_2	R	$S, \%$
1	2	3	4	5	6	7
Углепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	12,97	141,02	-	0,8	0,33
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	9,82	150,92	-	0,85	0,29
Органопластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	-19,45	245,18	-	0,99	0,23
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_3}{m_0}\right)$	-12,53	222,43	-	0,99	0,32
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	-37,03	298,94	-	0,98	0,50
Органоуглепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	3,5	171,54	-	0,96	0,53
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	150,8	-846,04	1740,8	0,97	0,40
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	7,86	158,12	-	0,96	0,44

Таблица 5. Коэффициенты уравнений для 5-211БН

Вид ПКМ	Вид уравнения	B_0	B_1	B_2	R	$S, \%$
Углепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	17,91	134,85	-	0,99	0,03
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	17,86	136,29	-	0,99	0,08
Органоластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	3,16	215	-	0,99	1,5
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	26,55	1,96	-	0,99	0,89
Органоуглепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	2,08	197,8	-	0,80	0,9

Таблица 6. Коэффициенты уравнений для УП-2227

Вид ПКМ	Вид уравнения	B_0	B_1	B_2	R	$S, \%$
1	2	3	4	5	6	7
Углепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right) + B_2 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)^2$	-232,65	2149,2	-4096	0,93	0,36
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right) + B_2 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)^2$	-61,87	821,93	-15,36	0,93	0,69
Органоластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	12,66	150,31	-	0,95	0,57
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right) + B_2 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)^2$	-13,92	345,61	-348,81	0,96	0,52
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_3}{m_0}\right)$	15,33	140,32	-	0,97	0,45
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	13,10	149,45	-	0,95	0,62
Органоуглепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	-0,18	200,94	-	0,99	0,33
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	0,62	195,56	-	0,98	0,45

Таблица 7. Коэффициенты уравнений для ФП-520

Органоластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	-5,87	375,24	-	0,93	0,83
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_3}{m_0}\right) + B_2 \cdot \left(\frac{m_3}{m_0}\right)^2$	-35,12	1285,57	-4180,65	0,95	0,75

Таблица 8. Коэффициенты уравнений для ЭДТ-69Н

Вид ПКМ 1	Вид уравнения 2	B_0 3	B_1 4	B_2 5	R 6	$S, \%$ 7
Углепластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	27,52	90,35	-	0,96	0,71
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	30,96	82,18	-	0,98	0,46
Органопластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	14,63	133,26	-	0,97	0,43
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_3}{m_0}\right)$	16,68	131,29	-	0,99	0,21
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	12,30	110,83	-	0,97	0,43
Органоугле- пластик	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)$	23,12	110,83	-	0,96	0,74
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right) + B_2 \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right)^2$	59,36	-123,74	361,0	0,97	0,65
	$C = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{m_4}{m_0}\right)$	19,79	115,94	-	0,97	0,55

Таблица 9. Сравнение результатов анализа органопластиков полученных по различным методикам

№ образца	Номер рулона препрега на СВМ в серийном производстве	Полное содержание связующего и летучих веществ, %		Содержание связующего, %		
		Метод вымывания растворителями	Рентгеновский метод	Экспресс-контроль без учета летучих веществ	Метод динамического нагрева	Метод весового контроля
1	P601	53,14	53,3	50,7	52,61	51,4
2	P513	52,21	53,9	48,6	51,18	52,8
3	P603	55,4	54,6	50,8	54,2	52,9
4	P512K	54,0	50,5	48,9	53,2	55,6
5	P512H	55,0	53,2	45,9	54,0	54,3
6	P511H	57,07	52,9	48,5	55,1	52,7
7	P605	52,65	53,6	50,0	50,2	51,2

METHOD FOR DETERMINING TIES IN POLYMER COMPOSITE MATERIALS AT DYNAMIC HEATING

© 2009 V.I. Postnov

Ulyanovsk Scientific and Technical Center, Branch FGUP VAIM

In this work a method of determining the content of polymer binders in the carbon, organic- and organic carbon plastics. According to the results of studies obtained correlations ties in polymer composite materials (PCM) from changes in their mass characteristics when heated.

Keywords: polymer binders, composite materials, mass characteristics, heating.

Vyacheslav Postnov, Doctor of Technics, Deputy Director for Science. E-mail: untcviam@gmail.com.