

УДК 620.179

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПРЕПРЕГОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

©2014 М.В. Постнова, В.И. Постнов

Ульяновский научно-технологический центр
ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»

Поступила в редакцию 09.10.2014

Рассмотрены современные методы термоанализа, которые позволяют значительно ускорить процесс исследования физико-химических свойств полимерных композиционных материалов при отверждении и дальнейшей эксплуатации.

Ключевые слова: *термоанализ, отверждение, фазовое превращение, стеклование, тепловой эффект, гелеобразование*

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) в последние годы приобретают все большую роль как основные конструкционные и функциональные материалы для авиационных, космических и машиностроительных изделий XXI века и используются взамен традиционных металлических сплавов [1-6]. При разработке и внедрении в производство современных композиционных материалов в последнее время нашли широкое применение термоаналитические методы, которые позволяют изучать физико-

химические процессы, протекающие в материалах [7]. В настоящее время термические методы анализа широко используются и в научных исследованиях [8]. Без них невозможно обойтись ни в химии, ни в геологии, ни в физике, ни в технике, если приходится исследовать материалы или вещества, их составляющие. В табл. 1 представлены наиболее известные термоаналитические методы и указаны области их применения.

Таблица 1. Термические методы

Метод	Измеряемое свойство	Область применения
термогравиметрия	масса	распад фазы, дегидратация, окисление
дифференциальный термический анализ и сканирующая калориметрия	температурная разность между стандартным и исследуемым веществами	температуры и теплоты фазовых переходов и химических реакций, теплоемкость
термомеханический анализ	деформации	механические изменения, деформации
анализ газовой фазы	состав газовой фазы	разложение, катализ и поверхностные реакции
термооптометрия	оптические свойства	фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения
диэлектрический термический анализ	диэлектрическая проницаемость	фазовые изменения, изменения в полимерах
особые методы		
синхронный анализ	объединены два и более методов изучения образца одновременно	
термоанализ с заданной скоростью процесса	скорость изменения свойства поддерживается постоянной	
ультразвуковой анализ	фазовые переходы вещества в процессе нагрева	

*Постнова Мария Вячеславовна, кандидат технических наук. Доцент, старший научный сотрудник.
E-mail: untcviam@gmail.com
Постнов Вячеслав Иванович, доктор технических наук, доцент, начальник филиала*

Принципиальная схема термоаналитического устройства представлена на рис. 1. Она используется практически во всех вариантах термоанализа. В большинстве случаев образец находится внутри контейнера или тигля, который, в свою очередь, находится в контакте с

сенсором, измеряющим соответствующее свойство. При этом датчик фиксирует температуру в течение всего процесса в непосредственной близости от образца. Система датчиков с образцом (ячейка) находится внутри печи в заданной атмосфере [9-12]. Управление печью осуществляется с помощью программатора температур, и

в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной. Зависимость измеренного свойства от температуры, записанная датчиками, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую.

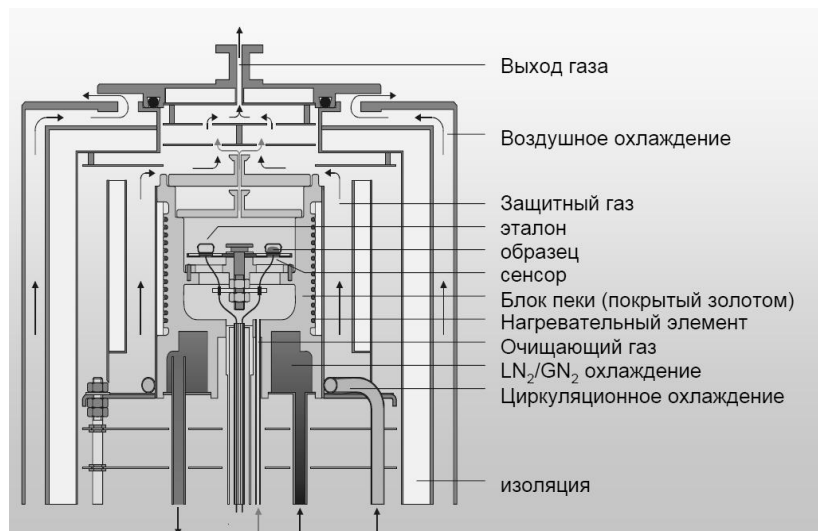


Рис. 1. Схема термоаналитического устройства

Рассмотрим подробнее принципиальные основы дифференциального термоанализа. [8] Использование слова «дифференциальный» в названиях термических методов следует понимать как измерение разности каких-либо свойств исследуемого образца и вещества, свойства которого известны и которое, таким образом, принято за некоторый стандарт. Итак, в печь дифференциального термоанализатора помещают не одну систему термодатчиков с исследуемым образцом, а две, причем вторая аналогична первой, но содержит стандартный образец. Другими словами, такая ячейка имеет симметричную двоякую конструкцию. При нагревании ячейки температура контейнера с образцом всегда будет меньше, чем температура нагревателя, однако выше, чем температура самого образца благодаря явлению теплопереноса. Разница температур $\Delta T = T_{нагр} - T_{изм}$ в стационарном состоянии будет определять тепловой поток \dot{Q} между нагревателем и датчиком-измерителем:

$$\dot{Q} = \frac{A}{X} \lambda(T) (T_{нагр} - T_{изм}),$$

где A — площадь сечения теплового потока, X — длина пути теплового потока, $\lambda(T)$ — коэффициент теплопроводности.

Если бы удалось создать идеально симметричную систему, то для нее при использовании общего нагревателя площадь сечения теплового потока и длина его пути для обоих образцов были бы равны между собой и, следовательно

$$\left. \frac{A}{X} \right|_{обр} = \left. \frac{A}{X} \right|_{станд} = \frac{A}{X},$$

а также были бы равны коэффициенты теплопроводности $\lambda(T)_{обр} = \lambda(T)_{станд} = \lambda(T)$. Тогда разница тепловых потоков зависела бы только от природы двух сравниваемых веществ: образца и стандарта. Действительно, так как

$$\dot{Q}_{обр} = \left. \frac{A}{X} \right|_{обр} \lambda(T)_{обр} (T_{нагр} - T_{изм})_{обр},$$

$$\dot{Q}_{станд} = \left. \frac{A}{X} \right|_{станд} \lambda(T)_{станд} (T_{нагр} - T_{изм})_{станд} \quad \text{и}$$

$$T_{нагр.обр} = T_{нагр.станд},$$

то можно записать

$$\dot{Q}_{станд} - \dot{Q}_{обр} = \frac{A}{X} \lambda(T)_{обр} (T_{изм.обр} - T_{изм.станд})$$

или более кратко

$$\Delta \dot{Q} = f(T) \Delta T \quad (1)$$

Итак, разница между тепловыми потоками от двух датчиков (образца и стандарта) пропорциональна фиксируемой разнице температуры. Коэффициент пропорциональности $f(T)$, называемый обычно коэффициентом чувствительности, зависит от температуры в широкой области температур, и поэтому в большинстве случаев его необходимо определять экспериментально.

Различие между дифференциальным термическим анализом (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) состоит в применении различных типов термочувствительных датчиков. Если в ДТА используют, как правило, одну термопару, то в ДСК целая батарея термопар. Применение ДТА- и ДСК-методов позволяет решать такие проблемы, как определение температур и теплот фазовых превращений, определение теплоемкости веществ, определение содержания примесей в веществе, а также иногда определение кинетических параметров химической реакции. Рассмотрим несколько подробнее, как же определяют температуру и теплоту фазового превращения. Пусть в образце при некоторой температуре имеет место фазовое превращение, например плавление при $T_{пл}$ с теплотой плавления $\Delta H_{пл}$ (рис. 2а), сопровождающееся теплопоглощением. При изменении температуры T со скоростью a град/мин через t минут ($T = T_{нач} + a \cdot t$) начнется плавление, которое будет происходить в течение определенного периода времени, и его можно будет зафиксировать в виде возмущения (пика) на графике зависимости сигнала ДСК от времени нагрева в диапазоне t_1-t_2 или температуры (рис. 2б). Величина этого возмущения (пика) зависит от того, как осуществляется теплоперенос между нагревателем и измерителем температуры, другими словами, от используемой аппаратуры, материала контейнеров, среды. В соответствии с уравнением (1) площадь пика, заключенная между наблюдаемой кривой $\Delta Q(t)$ и кривой, которая записывалась бы, если бы не было фазового превращения (так называемая базовая линия), пропорциональна теплоте фазового превращения:

$$\Delta H_{пл} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta \dot{Q} dt = f \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$$

Это соотношение можно использовать, если коэффициент чувствительности принять постоянным в небольшой области температур. Определение коэффициента чувствительности производят в ходе предварительных экспериментов с известными сертифицированными веществами в тех же условиях, что и опыт с исследуемым веществом.

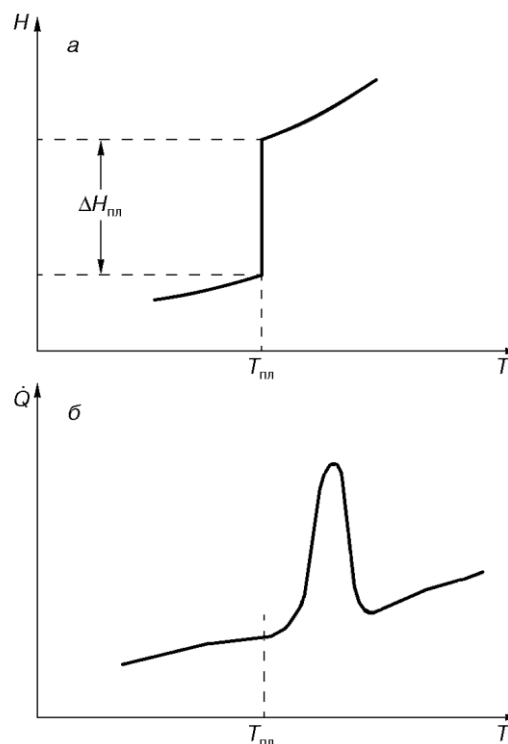


Рис. 2. Теплота фазового превращения (а) и тепловой поток при фазовом превращении (б) [8]

Однако, как и всякие экспериментальные методы, термоаналитические не свободны от некоторых недостатков. Вообще говоря, все экспериментальные методы изучения свойств веществ можно условно разделить на методы, результаты которых определяются только свойствами изучаемых соединений, и на методы, на результаты которых влияют также условия проведения эксперимента. Термоаналитические методы относятся как раз ко второй группе методов, и связано это главным образом с динамической природой рассматриваемых методов. Сигнал, вырабатываемый датчиком, зависит от степени протекания и скорости происходящего процесса. На скорость процесса влияют способ подвода теплоты и состояние окружающей среды, поэтому при описании термоаналитического эксперимента очень важно указать все подробности его проведения. Это касается таких моментов, как предыстория образца, его пористость, химический состав и наличие примесей, последнее особенно важно при изучении каталитического распада образца. Геометрия и материал контейнера из-за различной теплопроводности могут не только изменить перенос тепла, но и повлиять на скорость процесса в образце, оказывая каталитическое действие на протекающие реакции.

Существенную роль играет скорость изменения температуры. В принципе современная аппаратура позволяет варьировать ее от 0 К/мин (статический процесс или термостатирование) до

100 К/мин (обычно используют для иницирования сторания либо желая сохранить состав образца при его охлаждении) [13]. Поскольку перенос тепла от печи к образцам не является мгновенным, то существует некоторое термическое запаздывание в прогреве различных частей аппаратуры, причем, чем выше скорость нагрева, тем больше запаздывание. Подчас с помощью быстрого нагрева удастся проплавить вещество до его распада, в то время как при медленном нагреве вещество распадается до плавления. Чтобы приблизиться к равновесным условиям, следует нагревать как можно медленнее, так как при низких скоростях нагрева можно получить сигналы, на которых четко разделяются процессы происходящие в веществе, причём, чем меньше скорость, тем четче они разделяются. Но следует помнить, что разделение процессов не всегда целесообразно, и во многих случаях для экономии времени можно ограничиться оптимальной скоростью нагрева 10 К/мин.

В качестве примера на рис. 3. показаны кривые ДСК полученные для препрега КМУ-11 ТР на основе ткани УТ-900 и связующего ЭДГ-69н, при нагревании с постоянной скоростью 10 К/мин от 0 до 300°C. На кривых видно, что с повышением температуры связующее переходит из жидкого состояния в твердое и этот переход сопровождается экзотермическим эффектом, величина которого определяется по площади пика. По данным кривым определяются начало и конец реакции отверждения связующего, а также максимальная температура реакции связующего 167°C, при данной температуре реакция протекает с максимальной скоростью, и поэтому она принимается за температуру процесса отверждения.

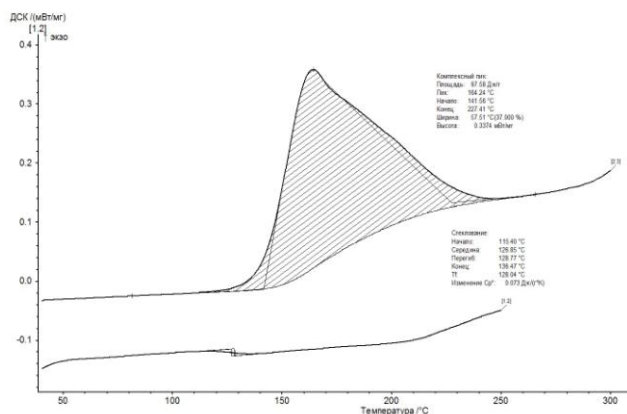


Рис. 3. Кривые ДСК для препрега КМУ-11 ТР

При повторном нагреве того же тигля с уже отвержденным препрегом можно определить температуру стеклования пластика. Но более точные показатели температуры стеклования

получают с помощью динамически механического анализа (ДМА), когда определяют температуру стеклования и изменение прочностных свойств пластика, полученного в условиях производства, под действием повышенных температур и циклического нагружения с определенной силой и частотой (рис. 4).

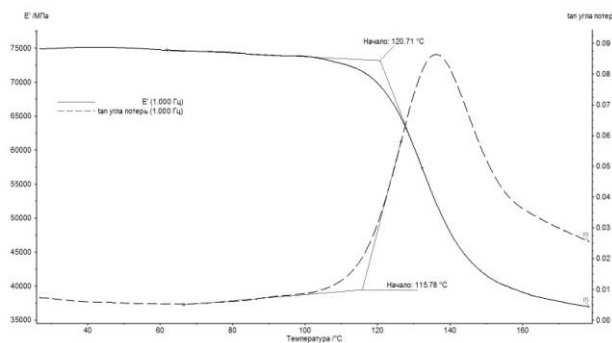


Рис. 4. Кривые ДМА для пластика на основе препрега КМУ-11 ТР

Кроме дифференциальных методов термоанализа в настоящее время применяют также ультразвуковой метод контроля процесса отверждения композиционного материала, который позволяет контролировать структурные превращения в ПКМ в процессе нагрева [14, 15]. При отверждении связующее постепенно переходит из жидкого в вязкотекучее состояние, а затем в упругопластичное и стеклообразное, структура ПКМ претерпевает значительные изменения. Ультразвуковой метод заключается в прохождении механических колебаний ультразвуковой частоты (20 кГц – 20 МГц) через исследуемый материал, по степени их затухания можно давать оценку состояния исследуемого материала.

Для исследования и отработки режимов формирования ПКМ используется установка ИПФ-2003 (рис. 5), которая состоит из трех каналов: температурно-регулируемого, толщиномера и ультразвукового-измерительного. Установка позволяет выводить информацию в графическом и цифровом виде на экран монитора, а также сохраняет результаты по завершению процесса измерения. По графикам, полученным с помощью данной установки (рис. 6), определяют начало процесса гелеобразования и минимальное значение амплитуды ультразвука, которое указывает на момент когда к формируемому материалу необходимо приложить избыточное давление. Ситуация здесь осложняется тем, что точка минимальной амплитуды сопровождается сравнительно быстрым последующим наступлением стадии гелеобразования, где формирование пространственной сшивки молекул приводит к резкому росту вязкости и потери связующим текучести. Поэтому для обеспечения качественной

структуры формуемых деталей избыточное давление следует подавать в промежутке между моментами достижения минимальной амплитуды и началом гелеобразования, т.е. на начальной стадии гелеобразования. Однако положение его не стабильно и может изменяться в зависимости как от природы наполнителя и связующего, состояния связующего в препреге в момент поставки, так и от условий его предшествующего хранения. Поэтому перед началом изготовления деталей из ПКМ для предварительного контроля технологических свойств используемого препрега и последующей корректировки режимов формования необходимо проводить контроль их свойств путем проведения формования образца на установке ИПФ-2003, фиксирующей температурно-временные точки минимальной амплитуды ультразвука и начала гелеобразования, а также стадии последующей полимеризации ПКМ.



Рис. 5. Установка ИПФ-2003

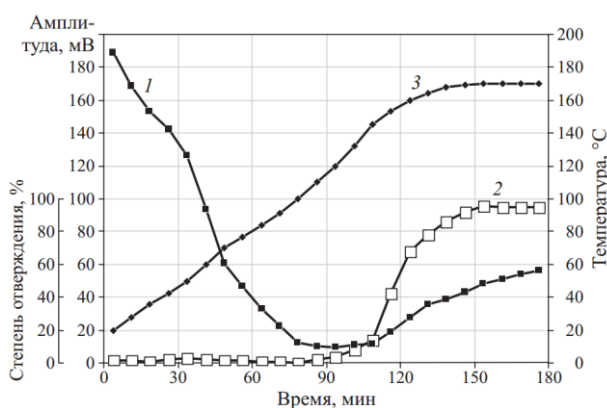


Рис. 6. Изменение амплитуды (1) прошедшего ультразвукового импульса и степени отверждения (2) в процессе формования углепластика на основе ткани ЭЛУР и связующего УП-2227 под воздействием температуры (3)

Выводы: при использовании нового материала в изделиях любого назначения необходимо знать о нем как можно больше и уметь предвидеть его поведение в разных условиях, что позволяют сделать термоаналитические

методы. Применение этих методов в совокупности позволяет получать наиболее полную информацию о составе, структуре, кинетических особенностях процесса отверждения ПКМ, а так же дает возможность оценить изменение прочностных свойств готового ПКМ при воздействии теплового нагружения различной интенсивности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Каблов, Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 7-17.
2. Каблов, Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2-14.
3. Каблов, Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19-26.
4. Каблов, Е.Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3-4. С. 24-42.
5. Гуняев, Г.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами / Г.М. Гуняев, Е.Н. Каблов, В.М. Алексашин // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5-11.
6. Кириллов, В.Н. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения / В.Н. Кириллов, О.В. Старцев, В.А. Ефимов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 412-423.
7. Кириллов, В.Н. Применение термоаналитических методов при исследовании влагопоглощения / В.Н. Кириллов, П.С. Мараховский, А.В. Зуев, А.К. Шведкова // Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. №1. (materialsnews.ru).
8. Майорова, А.Ф. Термоаналитические методы исследования // Соросовский образовательный журнал. 1998. №10. С. 50-54.
9. Малышева, Г.В. Оценка температур фазовых переходов полимерных связующих методом дифференциально-сканирующей калориметрии / Г.В. Малышева, Э.Ш. Ахметова, Ю.Ю. Шимина // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №6. С. 29-33.
10. Душин, М.И. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов / М.И. Душин, А.В. Хрульков, Р.Р. Мухаметов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20-26.
11. Душин, М.И. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии / М.И. Душин, А.В. Хрульков, А.А. Платонов, К.Р. Ахмадиева // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43-48.
12. Тимошков, П.Н. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения / П.Н. Тимошков, Д.И. Коган // Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).

13. *Антюфеева, Н.В.* Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11 ТР / Н.В. Антюфеева, О.А. Комарова, К.А. Павловский, В.М. Алексахин // Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
14. *Никитин, К.Е.* Лабораторная установка для исследования и отработки процессов формования ИПФ 2003 полимерных композиционных материалов ультразвуковым методом / К.Е. Никитин, О.Л. Бурхан, В.И. Постнов, В.И. Петухов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. №4. С. 38-41.
15. *Постнов, В.И.* Исследование ультразвуковым методом структурных изменений в ПКМ в процессе формования полимерных композиционных материалов / В.И. Постнов, К.Е. Никитин, О.Л. Бурхан и др. // Авиационные материалы и технологии. 2009. №3. С. 25-28.

MODERN THERMOANALYTICAL METHODS OF RESEARCH THE PREPREGS PROPERTIES AND MATERIALS ON THEIR BASIS

© 2014 M.V. Postnova, V.I. Postnov

Ulyanovsk Scientific and Technological Center
FSUE "All-Russian Institute of Aviation Materials"

Modern methods of thermoanalysis which allow to accelerate considerably the process of research the physical and chemical properties of polymeric composite materials at curing and further operation are considered.

Key words: *thermoanalysis, curing, phase transformation, vitrification, thermal effect, gelation*

*Maria Postnova, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor, Senior Research Fellow.
E-mail: untcviam@gmail.com
Vyacheslav Oistnov, Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor, Head of the Branch*