

УДК 678.8

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83

*Н.В. Антюфеева<sup>1</sup>, В.М. Алексахин<sup>1</sup>, Ю.В. Столянков<sup>1</sup>***ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПКМ  
МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*В настоящее время наблюдается постоянный рост использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях самолетов, обусловленный повышенными прочностными свойствами ПКМ и значительным снижением их стоимости. Качество и эксплуатационная надежность изделий из композиционных материалов зависит от свойств препрегов и углепластиков, используемых для их изготовления. Согласно современным международным требованиям результаты термического анализа связующих и препрегов рекомендованы для внесения в техническую документацию на выпускаемую партию продукции. При этом в качестве нормативных показателей используются характеристики процессов отверждения, определяемые в том числе и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Одним из важных показателей качества композиционных материалов является степень отверждения связующего в пластике.*

**Ключевые слова:** термический анализ, полимерные композиты, методика, степень отверждения композита.

*Owing to excellent strength characteristics and low cost of manufacture, CFRP are nowadays widely used in airframe; there is also a steady tendency in increasing of their production volumes. Quality and reliability of items made of carbon fiber composite materials depends on properties of prepregs and CFRP used for their production. According to the international requirements, thermal analysis tests of prepregs and polymer composites are an essential part of product acceptance specification. Normalized polymer composite materials curing characteristics derived from differential scanning calorimetry (DSC) are used as standard specified values. Resin curing degree is one of the most important quality indexes of polymer composite materials of this kind.*

**Keywords:** thermal analysis, polymer composite material, technique, composite material curing degree.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации  
[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Методы термического анализа являются в настоящее время одним из наиболее эффективных средств, позволяющих исследовать свойства материалов и процессов, протекающих в них при изменении температуры [1–4]. Современные многофункциональные комплексы, оснащенные вычислительной техникой, по своей сути являются мобильными лабораториями. Они способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи как в прикладных научных исследованиях, так и при контроле качества продукции в промышленности.

Многолетний опыт работы в области термического анализа полимерных композиционных материалов (ПКМ) и полуфабрикатов позволил, учитывая зарубежный опыт, разработать методический материал для контроля качества разрабатываемой и поставляемой заказчикам продукции, обеспечивая тем самым стабильность технологических и эксплуатационных свойств. На примере широко применяемых в авиационной промышленности материалов и новых разработок приводятся результаты экспериментальных исследований. Они демонстрируют методические особенности определения свойств препрегов

(полуфабрикатов для изготовления ПКМ) и композиционных материалов. Разнообразие современных методов термического анализа позволяет проводить комплексные исследования ПКМ в широком интервале температур. Современное оборудование, предусматривающее автоматизированный сбор и обработку полученных результатов, позволяет расширить методические возможности термического анализа как при исследовании ПКМ, так и при контроле качества получаемых материалов.

В 60–70-е годы в ВИАМ в исследовательской группе под руководством старшего научного сотрудника И.С. Друян была разработана методика определения полноты отверждения по изменению диэлектрических свойств связующих в препрегах. На практике этот метод широко применяется и применяется до сих пор при разработке целого ряда стеклопластиков.

До настоящего времени в заводских лабораториях этот показатель определяется содержанием гель-фракции в отвержденных полимерах и пластиках по результатам экстрагирования золь-фракции из измельченных образцов кипящим растворителем (или смесью растворителей) в течение продолжительного времени. Состав и ре-

цептура растворителя, а также продолжительность процесса подбираются индивидуально в зависимости от химической природы связующего. Все это, а также необходимость попутного определения на тех же образцах содержания связующего и летучих для проведения корректного расчета основного показателя, чаще всего заставляет специалистов воздерживаться от использования этого метода ввиду его трудоемкости и применять лишь в исключительных случаях. Учитывая это обстоятельство, а также интенсивное развитие производства и распространение в мире экспериментальной техники, авторы поставили перед собой цель – найти надежный и доступный способ определения степени отверждения с помощью инструментальных методов.

Разработанная методика определения степени отверждения связующего в ПКМ методами термического анализа позволила сократить продолжительность проведения эксперимента (~3 ч) и количество используемых материалов для исследования (~10–15 мг).

### Материалы и методы

Для определения степени отверждения ПКМ в качестве объекта исследования выбраны углепластики на основе наполнителей из углеродных волокнистых тканей и эпоксидных термореактивных связующих.

Выбраны различные типы связующих: эпоксидные растворного типа (ЭНФБ-2М, ВС-2526К) и клеевое связующее (ВК-36РТ), а также различные типы углеродных наполнителей: углеродная лента ЭЛУР-П и углеродные ткани фирмы Pocher разных артикулов: 3606, 4510, 2009.

На основе этих связующих и наполнителей изготовлены 12 видов препрегов: ЭНФБ-2М/ЭЛУР-П, ЭНФБ-2М/3606, ЭНФБ-2М/4510, ЭНФБ-2М/2009, ВС-2526К/ЭЛУР-П, ВС-2526К/3606, ВС-2526К/4510, ВС-2526К/2009, ВК-36РТ/ЭЛУР-П, ВК-36РТ/3606, ВК-36РТ/4510, ВК-36РТ/2009. Для проведения анализа отобрано по 3 образца препрега каждого вида.

Из препрегов изготовлены образцы углепластиков прессовым методом по ступенчатому режиму с конечной температурой формования  $175 \pm 5^\circ\text{C}$  при удельном давлении 0,7 МПа [5–10].

Режимы отверждения подбирались на основе расчета кинетических параметров отверждения связующего в препреге: энергии активации  $E_a$ , предэкспоненциального множителя  $k_0$ , порядка реакции отверждения  $n$  [11–16]. Для исследования процесса отверждения препрегов выбраны методы расчета кинетики реакции по одной кривой ДСК при постоянной скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  – согласно стандарту ASTM E2041 (рис. 1), и по трем кривым ДСК со скоростями нагрева 5, 10 и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  соответственно – согласно стандарту ASTM E 698 (рис. 2).

Конечной целью кинетических расчетов при исследовании процессов отверждения является прогнозирование изменения степени завершенности

реакции (степени превращения) от температуры, продолжительности и скорости нагрева [17–19]. Моделирование процесса отверждения и определение степени превращения в процессе формования углепластика осуществляли с помощью компьютерной программы Kinetics 3 фирмы Netzsch (Германия). Программа позволяет, используя основное кинетическое уравнение Аррениуса  $k = k_0 e^{(-E/RT)}$ , рассчитывать значения степени превращения связующего в препреге в каждый момент времени заданного температурно-временного цикла. Определена общая продолжительность отверждения для углепластиков, которая составила: 7 ч – для КМУ-4; 8 ч – КМУ-7; 5 ч – КМКУ.

Для определения степени отверждения связующего в пластике выбран метод ДСК. Из изготовленного по режиму формования в соответствии с технологической документацией пластика или фрагмента изделия вырезался образец.

Выбраны следующие параметры испытаний:

- начальная температура  $25^\circ\text{C}$ ;
- скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;
- температурный интервал измерения – от 25 до  $300^\circ\text{C}$  (для большинства эпоксидных связующих).

Испытания проводили в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин. Допускается проведение испытаний в динамической инертной среде (гелия или азота), если экзотермический пик, связанный с протеканием термоокислительной деструкции на завершающей стадии отверждения, затрудняет точное определение теплового эффекта реакции отверждения.

Экспериментальные работы проводили на калориметре DSC822e фирмы Mettler Toledo (Швейцария).

### Результаты

Методом ДСК определена реакционная способность (тепловой эффект реакции отверждения) связующего в препреге и углепластике. Степень отверждения связующего в пластике обратно пропорциональна величине теплового эффекта его доотверждения при нагревании образца в заданных и строго воспроизводимых условиях. Степень отверждения  $\alpha$  связующего в углепластике определяется как отношение разности значений тепловых эффектов реакции отверждения связующего  $\Delta H_n$  в исходном препреге и доотверждения  $\Delta H_y$  исследуемого образца углепластика к исходному значению теплового эффекта реакции отверждения связующего  $\Delta H_n$  в образце исходного препрега по формуле:

$$\alpha = \left( 1 - \frac{\Delta H_y \cdot C_n}{\Delta H_n \cdot C_y} \right) \cdot 100\%,$$

где  $\Delta H_n$  – тепловой эффект реакции отверждения связующего в препреге, Дж/г;  $\Delta H_y$  – тепловой эффект доотверждения связующего в углепластике, Дж/г;  $C_n$  – массовая доля связующего в препреге, %;  $C_y$  – массовая доля отвержденной полимерной матрицы в углепластике, %.

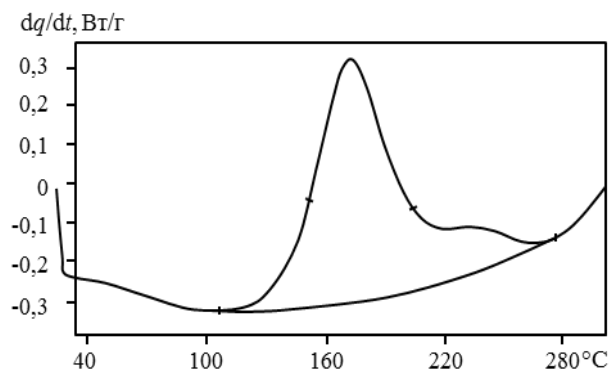


Рис. 1. Кривая ДСК реакции отверждения эпоксидного связующего в препреге при скорости нагрева 10°С/мин для определения кинетических параметров отверждения по стандарту ASTM E2041

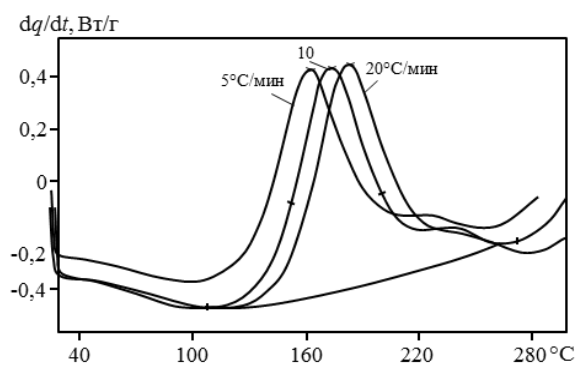


Рис. 2. Кривые ДСК реакции отверждения эпоксидного связующего в препреге при различных скоростях нагрева для определения кинетических параметров отверждения по стандарту ASTM E 698

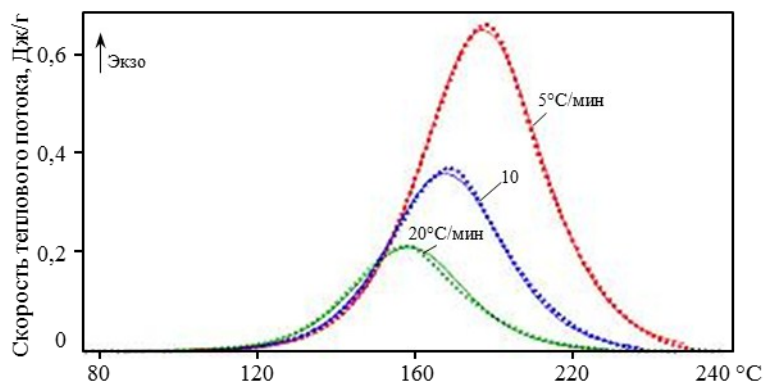


Рис. 3. Проверка корректности расчета кинетических параметров реакции отверждения: — расчетная кривая; ● – экспериментальные значения

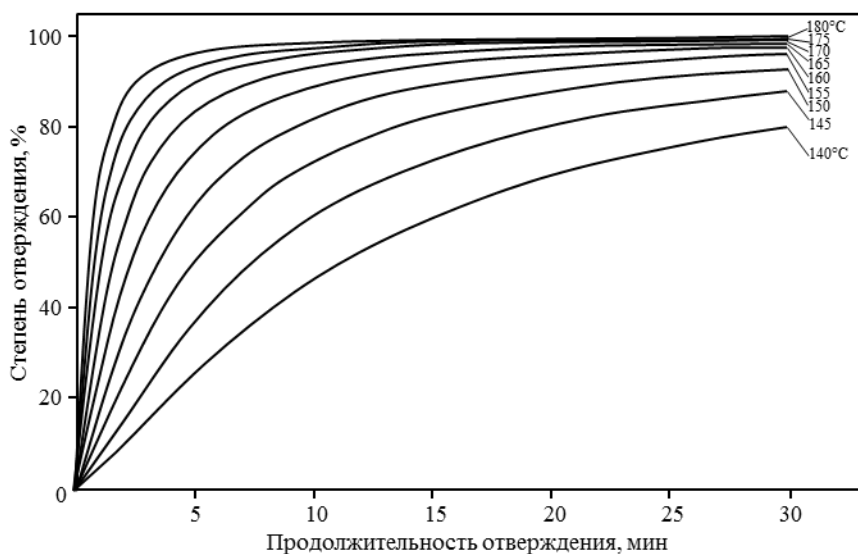


Рис. 4. Изотермы реакции отверждения связующего в препреге

Таблица 1

## Результаты испытаний образцов препрегов

Состав препрегов и углепластиков	Температура стеклования, °С	Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	Температура пика реакции отверждения, °С	Степень отверждения углепластика, %
ЭНФБ-2М/лента ЭЛУР-П	-1,5±0,1	108,0±5,2	174,1±0,2	96,5
ЭНФБ-2М/ткань Porcher арт. 2009	-5,4±0,1	148,1±4,8	173,4±0,1	97,0
ЭНФБ-2М/ткань Porcher арт. 3606	-2,3±0,1	134,7±3,4	175,6±0,3	96,2
ЭНФБ-2М/ткань Porcher арт. 4510	-2,0±0,1	120,0±7,1	174,7±0,3	97,5
ВС-2526К/лента ЭЛУР-П	-3,2±0,2	145,5±5,3	163,9±0,1	97,3
ВС-2526К/ткань Porcher арт. 2009	-14,5±0,1	157,3±8,6	167,5±0,2	97,9
ВС-2526К/ткань Porcher арт. 3606	-4,6±0,1	155,7±5,3	164,9±0,3	97,1
ВС-2526К/ткань Porcher арт. 4510	-11,0±0,2	167,2±5,7	160,9±0,1	97,8
ВК-36РТ/лента ЭЛУР-П	7,2±0,2	114,5±4,6	207,3±0,1	97,8
ВК-36РТ/ткань Porcher арт. 2009	-7,1±0,1	119,1±4,3	208,6±0,1	97,1
ВК-36РТ/ткань Porcher арт. 3606	-2,7±0,2	139,6±4,8	208,7±0,1	97,7
ВК-36РТ/ткань Porcher арт. 4510	6,7±0,1	105,0±6,7	209,3±0,2	97,2

Таблица 2

## Результаты испытаний углепластиков

Углепластик	Режим отверждения	Степень отверждения, %	
		расчетная	экспериментальная
КМУ-4	130°С, 28 мин	50	52
	140°С, 24 мин	75	75
	150°С, 23 мин	90	94
КМУ-7	130°С, 18 мин	50	51
	140°С, 18 мин	75	74
	150°С, 19 мин	90	87
КМКУ-ЭЛУР	130°С, 25 мин	50	49
	140°С, 21 мин	75	76
	150°С, 17 мин	90	93

Для более точного определения степени отверждения связующего в пластике методом термogrавиметрии (ТГА) определена массовая доля связующего в пластике.

Проведены испытания препрега и углепластика методом ДСК. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

По результатам проведенных ранее кинетических исследований процессов отверждения связующего в препрегах сделан прогноз и проведен выбор режимов с целью получения контрольных образцов углепластиков с данной степенью отверждения. Расчет проводили с использованием универсальной программы Kinetics 3 фирмы Netzsch. В результате проведенных расчетов уста-

новлено, что процессы отверждения образцов на основе исследованных связующих подчиняются кинетической модели Праута–Томкинса, реакции *n*-го порядка с автоускорением. Построены изотермы степени отверждения в интервале температур от 140 до 180°С для каждого связующего, и выбраны режимы, позволяющие получить образцы углепластика за короткий временной цикл (в течение 30 мин). Пример расчета представлен на рис. 3 и 4.

Изготовлены углепластики по рассчитанным изотермам с заданной степенью отверждения, и определена их степень отверждения по разработанной методике. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

**Обсуждение и заключения**

Разработанная методика позволила определить степень отверждения углепластиков различных марок. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что расчетная и экспериментальная сте-

пень отверждения полимерной матрицы в углепластике находятся на одном уровне, расхождение не превышает 3%. Это подтверждает достоверность полученных результатов, полученных по разработанной методике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
4. Препреги и изделие, выполненное из него: пат. 2427594 Рос. Федерация; опублик. 21.12. 2009.
5. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волоконистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
6. Антофеева Н.В., Алексахин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 18–27.
7. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
8. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43–48.
9. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
10. Шарова И.А., Петрова А.П. Обзор по материалам международной конференции по клеям и герметикам (WAC-2012, Франция) //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 06 (viam-works.ru).
11. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.
12. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698-05.
13. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DIN 65467-1999.
14. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования. ISO 11357-2:1999.
15. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения. ISO 11357-5:1999.
16. AITM. Airbus Industrie Test Method Determination of the extent of cure Differential scanning calorimetry AIMS 3-0008.
17. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM. 2001. №14. С. 10–12.
18. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM. 2010. №27. С. 17–19.
19. Шестаков Я. Теория термического анализа. М.: Мир. 1987. С. 156–175.