

УДК 667.621

Н.В. Иванов¹, Я.М. Гуревич¹, М.А. Хасков¹, А.Р. Акмеев¹**ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ВСЭ-34 И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-50-55

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены различные режимы отверждения связующего ВСЭ-34 в изотермических условиях, оценена степень превращения связующего ВСЭ-34. Методом динамического механического анализа (ДМА) определена температура стеклования связующего, отвержденного в различных условиях. Установлено влияние режима отверждения на механические свойства отвержденных образцов. Показано, что отверждение связующего ВСЭ-34 в интервале температур 120–140°C приводит к получению практически эквивалентных механических характеристик.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углепластики, связующее, безавтоклавное формование, режим отверждения.

Various isothermal regimes of VSE-34 epoxy resin curing were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The conversion degrees of the VSE-34 binder were calculated. The glass transition temperatures of the binder cured under different conditions were determined by dynamic mechanical analysis (DMA). The effect of curing regimes on the mechanical properties of cured samples was determined. It was shown that the curing of VSE-34 binder over temperature range of 120–140°C result in substantially equivalent mechanical properties.

Keywords: polymer composite materials, carbon fiber composites, binder, autoclave-free molding, cure mode.

¹Федеральное 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

Создание современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) невозможно без разработки новых связующих, поскольку требуемый уровень их эксплуатационных характеристик (прочность, теплостойкость и др.) и желаемое снижение затрат при их изготовлении уже не могут быть достигнуты при использовании традиционных материалов [1–5].

Вновь разрабатываемые связующие должны обладать энергоэффективными режимами отверждения, быть «экологически» чистыми, обеспечивать высокие механические характеристики ПКМ. В настоящее время большое внимание уделяется разработке полимерных связующих на основе одноупаковочных систем – готовых к применению композиций с длительной жизнеспособностью при хранении, способных отверждаться при повышении температуры с получением полимеров с необходимым комплексом свойств, значительно упрощающих технологию производства конечных изделий.

Для получения отвержденной матрицы на основе терморезистивных полимеров с регламентируемыми физико-химическими и физико-механическими свойствами необходимым условием является ее отверждение по заданному температурно-временному режиму, выбор которого обусловлен несколькими критериями – например, равномерной скоростью отверждения, отсутстви-

ем в процессе отверждения возникающих температурных градиентов внутри образца вследствие теплофизических свойств связующего, продолжительностью и энергоэффективностью.

Во ФГУП «ВИАМ» разработано безрастворное эпоксидное связующее для препреговой технологии с температурой отверждения до 140°C и максимальной рабочей температурой 100°C. Данное связующее предназначено для конструктивных углепластиков, используемых в области гражданской авиации.

Энергоэффективный режим отверждения подразумевает снижение температуры термообработки при формовании ПКМ и уменьшение времени формования, что позволяет существенно снизить энергозатраты при производстве. При этом необходимо эмпирическим путем определять, каким образом изменение режима отразится на эксплуатационных характеристиках материалов.

Для связующих, предназначенных для использования в авиации, ключевыми параметрами являются механическая прочность и теплостойкость, определяющая способность материала работать при повышенных температурах, которые находятся в сильной зависимости от химической структуры материала и режима его отверждения.

Целью данной работы является исследование теплофизическими методами процесса отверждения безрастворного эпоксидного связующего и

его влияния на механические характеристики. Данная работа выполнялась в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», комплексной проблемы 13.1. «Связующее для полимерных композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6–10].

Материалы и методы

В данной работе использовано безрастворное эпоксидное связующее, разработанное во ФГУП «ВИАМ». Связующее представляет собой сложную систему, включающую модифицированную эпоксидиановую смолу и комплексный отвердитель – дициандиамида (мочевина), что позволяет ему отверждаться при температурах $\leq 160^\circ\text{C}$.

Определение тепловыделения проводили по ISO 11357-5 на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Netzsch с интервалом рабочих температур от -100 до $+400^\circ\text{C}$ и диапазоном скоростей нагрева от 1 до $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для проведения испытания образец массой ~ 14 мг помещали в алюминиевый тигель, закрывали перфорированной алюминиевой крышкой и завальцовывали. Тигель помещали в измерительную ячейку прибора ДСК, предварительно продували газом в течение 30 мин и нагревали с заданной скоростью в динамической атмосфере азота (180 мл/мин). При измерениях в изотермическом режиме тигель с образцом при комнатной температуре помещали в измерительную ячейку ДСК, нагревали до температуры, на 5°C меньшей температуры выбранной изотермы, и доводили до температуры изотермы со скоростью 5 К/мин. Данную процедуру проводили для предотвращения перегрева образца вследствие тепловой инерции печи прибора ДСК. Температуру стеклования по данным ДСК определяли как точку, в которой кривая пересекается линией, равноудаленной от двух экстраполированных базовых линий (ISO 11357-2). Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus.

Температуру стеклования полностью отвержденного образца определяли методом динамического механического анализа, на предварительно

отвержденных по заданному режиму образцах связующего, при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и частоте нагружения 1 Гц в динамической атмосфере воздуха (80 мл/мин). Прочность определяли методом трехточечного изгиба по ГОСТ 4648 на испытательной машине Zwick Z005 на образцах связующего, отвержденных по заданным режимам.

Смоделировано несколько режимов отверждения связующего, включающих степень изотермического нагрева образцов непосредственно в приборе (табл. 1), которые в дальнейшем охлаждали и нагревали повторно до 250°C для оценки остаточного теплового эффекта и температуры стеклования.

Для определения упруго-прочностных характеристик и теплостойкости отвержденного расплавленного эпоксидного связующего проведены механические испытания образцов по ГОСТ 4648 [11]. Для этого исследованы режимы отверждения, в которых варьировали продолжительность и температуру отверждения, представленные в табл. 2.

Образцы изготавливали заливкой в открытые формы, при этом связующее предварительно вакуумировали при температуре 80°C , формы тщательно выравнивали и использовали навески одинаковой заданной массы для устранения дефектов. Отверждение проводили при атмосферном давлении, после отверждения для уменьшения внутренних напряжений образцы (за исключением образцов, отвержденных по режимам 4–6) подвергали отжигу при температуре 100°C .

Результаты и обсуждение

Полученные данные ДСК измерений представлены в табл. 3.

После определения тепловыделения при отверждении связующих в изотермических режимах, образцы повторно нагревали для определения степени превращения и температуры стеклования. Кривые ДСК доотверждения и полученные значения представлены на рис. 1 и в табл. 3 соответственно.

Из данных табл. 3 видно, что для всех режимов отверждения после расстеклования материалов проявляются остаточные тепловые эффекты доотверждения, причем с ростом температуры

Таблица 1

Заданные параметры процесса отверждения связующего ВСЭ-34

Условный номер режима	Параметры процесса отверждения образцов
1	Динамический нагрев в интервале температур от 50 до 130°C с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; изотермический нагрев при температуре 130°C в течение 2 ч; повторный нагрев в интервале температур от 50 до 250°C с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$
2	Динамический нагрев в интервале температур от 50 до 140°C с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; изотермический нагрев при температуре 140°C в течение 1 ч; повторный нагрев в интервале температур от 50 до 250°C с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$
3	Динамический нагрев в интервале температур от 50 до 160°C с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; изотермический нагрев при температуре 160°C в течение 0,5 ч; повторный нагрев в интервале температур от 50 до 250°C с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

Таблица 2

Заданные параметры процесса отверждения связующего ВСЭ-34 при изотермическом нагревании

Условный номер режима	Параметры процесса отверждения образцов	
	температура, °С	продолжительность, ч
4	80	8
5	90	8
6	100	8
7	110	4
8	120	4
9	130	3
10	140	3
11	140	1
12	140+175	3+3
13	150	1

Таблица 3

Результаты ДСК измерений отверждения связующего ВСЭ-34 при различных режимах

Условный номер режима	Тепловой эффект процесса при нагревании, Дж/г		Температура стеклования, °С
	изотермическом	повторном	
1	398±15	40±2	140±2
2	400±15	31±2	142±2
3	415±16	13±1	145±2

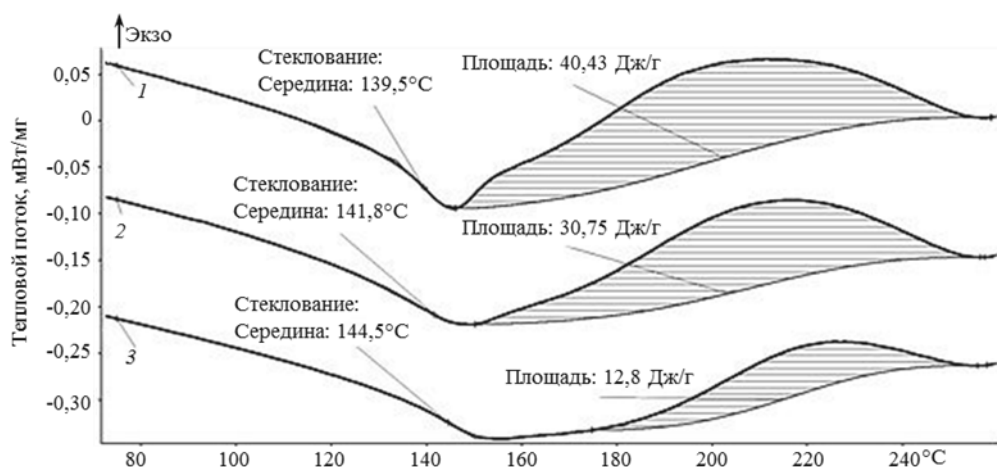


Рис. 1. Кривые ДСК доотверждения образцов при постоянном нагреве по режимам отверждения 1–3

они немного снижаются. Видно также (табл. 3), что температура стеклования образцов повышается с увеличением температуры изотермической выдержки. Следует отметить, что при часовой (режим 2) и двухчасовой (режим 1) выдержке температура стеклования несущественно увеличивается по сравнению с температурой изотермической выдержки, что указывает на витрификацию (застекловывание) связующего и существенное замедление реакции отверждения вследствие перехода кинетики отверждения в диффузионно-контролируемый режим [12]. Витрификация связующего при температурах отверждения ниже

температуры стеклования полностью отвержденного образца при температуре $T_{c,\infty}=162^{\circ}\text{C}$ (режим 12, рис. 2) должна наблюдаться при всех режимах с конечной температурой отверждения $<T_{c,\infty}$.

Следует отметить, что данные по определению температуры стеклования, определенные различными методами термического анализа, могут различаться, что обусловлено различными факторами, такими как скорость нагрева, «тепловая предыстория» и т. д. [13].

Как видно из данных табл. 3, суммарный тепловой эффект сохраняется относительно постоянным для всех исследованных режимов отвержде-

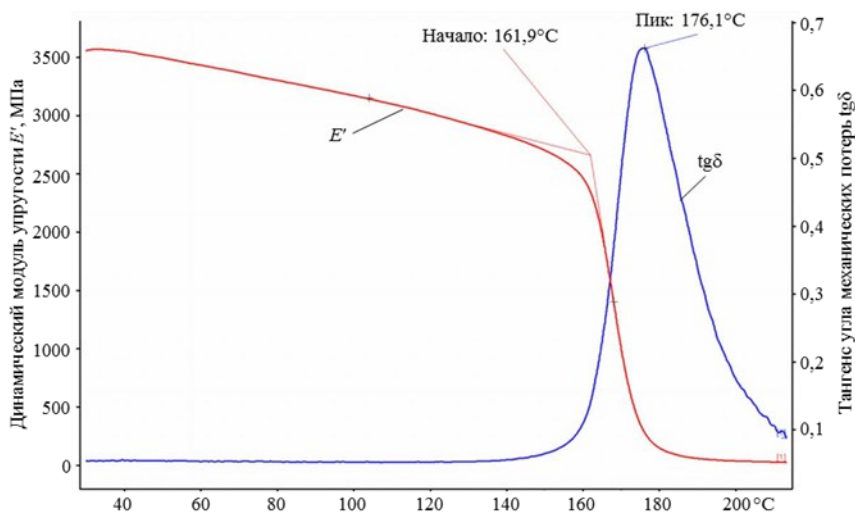


Рис. 2. Кривые динамического механического анализа (ДМА) полностью отвержденного по режиму 12 образца

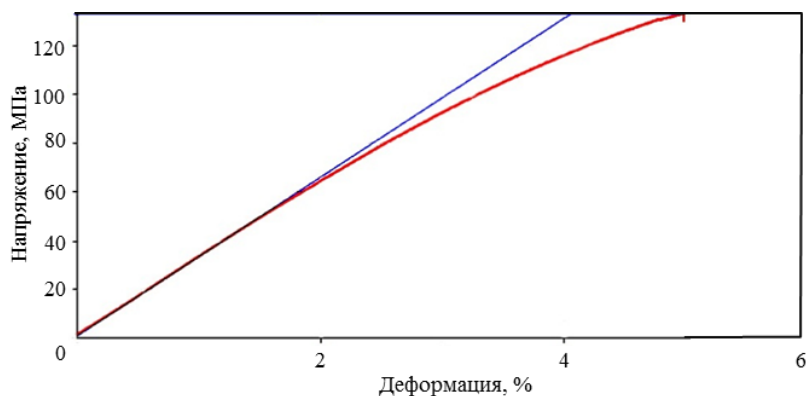


Рис. 3. Диаграмма «напряжение–деформация» при испытании на изгиб образца связующего ВСЭ-34, отвержденного по режиму 10

ния. При обработке данных термического анализа используют приближение о пропорциональности степени отверждения и теплового эффекта реакции [14]:

$$\alpha = \left(1 - \frac{\Delta Q_{\text{доотв}}}{\Delta Q_{\text{общ}}} \right) \cdot 100,$$

где α – степень отверждения; $\Delta Q_{\text{доотв}}$ – тепловой эффект доотверждения; $\Delta Q_{\text{общ}}$ – суммарный тепловой эффект отверждения связующего.

Таким образом, можно сделать вывод, что наибольшая степень превращения связующего, отвержденного по режиму 3, выше, чем для других режимов. С другой стороны, использование малых навесок образца при исследовании методом ДСК минимизирует влияние теплофизических свойств образца на динамику отверждения – как можно наблюдать при отверждении толсто-стенных изделий из ПКМ на основе терморективных матриц [15]. Низкие значения теплопроводности и теплоемкости большинства терморективных связующих при высоком тепловыделе-

нии могут приводить к саморазогреву больших навесок образца и возникновению температурных градиентов и, как следствие, – к градиенту степени превращения и напряжений в структуре.

Изготовление образцов для определения упруго-прочностных свойств показало, что при температуре <120°C безрастворное эпоксидное связующее не отверждается в достаточной степени, чтобы выдерживать механическую нагрузку. При температурах 80 и 90°C материал вообще не достиг гелеобразного состояния в течение 8 ч, что выражалось в его вязкотекучем состоянии после отверждения. При температурах 100 и 110°C образцы получились настолько хрупкими, что их не удалось извлечь из форм для отверждения, что, возможно, обусловлено их витрификацией (застекловыванием) без образования геля. Образцы, отвержденные при температуре 150°C (режим 13), обуглились вследствие слишком большой скорости протекания экзотермической реакции и низкой скорости теплоотвода, что обусловлено низкими значениями теплопроводности терморективной композиции.

Таблица 4

**Механическая прочность при трехточечном изгибе образцов,
отвержденных в различных условиях**

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств образцов, отвержденных по режимам				
		8	9	10	11	12
Предел прочности при изгибе, МПа	20	115	135	133	126	132
	100	90	93	96	95	93
Модуль упругости при изгибе, ГПа	20	3,4	3,4	3,3	3,3	3,1
	100	2,9	2,8	2,8	2,7	2,4

В связи с тем, что образцы, отвержденные в интервале температур от 120 до 140°C, отвердились и извлечь их из форм удалось без существенных затруднений, определена их механическая прочность при комнатной и повышенной температурах. Кривая зависимости напряжения от деформации для определения физико-механических характеристик образцов представлена на рис. 3. Данные испытаний представлены в табл. 4.

Видно, что физико-механические характеристики образцов, отвержденных по режимам формирования 9 и 10, различаются на 2–3 МПа по значениям предела прочности и на 1 ГПа – по значениям модуля упругости. При стандартном коэффициенте вариации 5% данные различия обусловлены разбросом значений.

Приведенные в табл. 4 данные по механической прочности ненаполненного безрастворного эпоксидного связующего свидетельствуют о эквивалентности механических характеристик для материалов, отвержденных при температурах 140 и 130°C в течение 3 ч, а при температуре 120°C механическая прочность оказалась уже на 15% ниже, чем при 130°C. Отжиг при температуре

175°C, предварительно отвержденного при 140°C материала, не приводит к увеличению прочностных характеристик. Сокращение продолжительности режима отверждения до 1 ч при температуре 140°C приводит к небольшому снижению прочности.

Таким образом, для данного материала максимальная температура отверждения, необходимая для получения высоких механических характеристик, составляет 130°C.

Заключения

В работе изучены режимы отверждения безрастворного эпоксидного связующего ВСЭ-34, а также их влияние на механические свойства отвержденных образцов. Показано, что при изотермической выдержке в температурном диапазоне от 120 до 160°C суммарное значение теплоты реакции не изменяется, что возможно свидетельствует об одинаковой степени превращения. Показано, что при отверждении при температурах 130 и 140°C скорость реакции замедляется по достижении определенных степеней превращения, что обусловлено витрификацией связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.
5. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2016).
6. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2016).
8. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 40–47.
9. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Пани-

- на Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 40–44.
10. Ильичев А.В., Михалдыкин Е.С., Евдокимов А.А., Губин А.М., Акмеев А.Р. Растяжение анизотропных слоистых полимерных композиционных материалов на основе углеродных преформ с биаксиальным плетением // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №7. С. 72–79.
 11. Ильичев А.В., Раскутин А.Е., Гуляев И.Н. Сравнение геометрических размеров образцов ПКМ, используемых в международных стандартах ASTM и отечественных ГОСТ // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №4. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 10.11.2016).
 12. Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н. Влияние добавок углеродных нанотрубок на кинетику отверждения эпоксидных смол до и после застекловывания // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. №1. С. 49–64.
 13. Хасков М.А. Сравнительное определение температур стеклования полимерных композиционных материалов методами ДСК, ТМА и ДМА // Вопросы материаловедения. 2014. Т. 79. №3. С. 138–144.
 14. Willard Y.E. Determination of cure of diallyl phthalate using differential scanning calorimetry // Polymer engineering and science. 1972. Vol. 12. No. 2. P. 120–124
 15. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура–время–превращение» с учетом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. №4. С. 510–519.