

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Н.Н. Ходакова, В.В. Самойленко, А.Н. Блазнов, Н.В. Бычин

В работе приводятся результаты экспериментального исследования по определению теплофизических характеристик полимерного композиционного материала, армированного стеклянными непрерывными волокнами. С помощью современных методов термомеханического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены следующие теплофизические характеристики: температура стеклования, коэффициент линейного расширения в осевом и радиальном направлениях, степень отверждения (полимеризации) композита.

Исследование теплофизических характеристик позволяет определить предельную температуру эксплуатации изделия, его долговечность и способность работать длительно при высоких температурах без снижения упругопрочностных свойств. Результаты исследований показали правильность подбора режима отверждения изделия.

Ключевые слова: температура стеклования, коэффициент линейного теплового расширения, термомеханический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, степень отверждения (полимеризации).

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение современных методов термического анализа позволяет проводить комплексные исследования полимерных композиционных материалов (ПКМ), а современное оборудование существенно облегчает сбор и обработку данных, полученных в результате экспериментов.

Эксплуатационные характеристики материала, его долговечность во многом зависят от теплостойкости изделия, которая в свою очередь зависит от полимерной матрицы и определяется способностью полимера при нагружении сохранять жесткостные характеристики.

Наиболее корректным на наш взгляд способом определения теплостойкости является определение температуры стеклования (T_c) [1] и коэффициента линейного теплового расширения (α).

Определение этих параметров T_c и α проводили по ГОСТ 32486-2013 методом термомеханического анализа [2].

Температура стеклования показывает предельную рабочую температуру полимерной матрицы в ПКМ. Это граница перехода ее из стеклообразного состояния в упругоэластичное. Изменение температуры стеклования изделия вследствие воздействия эксплуатационных факторов (температуры и влажности) сказывается на его долговечности в период эксплуатации.

Кроме того, значение температуры стеклования можно использовать для косвенного

определения степени отверждения композита, что позволяет сделать вывод о способности изделия работать длительно при температуре без снижения упругопрочностных свойств [3].

При создании связующих с заданными свойствами огромное внимание уделяется изучению процессов, ответственных за эксплуатационные характеристики ПКМ и неизменность их свойств в процессе эксплуатации. Для изучения этого процесса простым и информационным методом является дифференциальная сканирующая калориметрия. Определение степени полимеризации проводили по ГОСТ 55134-2012 [4].

Материалом для исследований в настоящей работе послужили две пробы образцов из арматуры стеклокомпозитной АСК-16 ТУ 2296-016-20994511-2013, изготовленных ООО «Бийский завод стеклопластиков».

Объектами изучения являлись образцы в виде кубиков высотой 8–10 мм, вырезанные из стеклокомпозитной арматуры, изготовленной в промышленных условиях методом пултрузии с применением стеклянного ровинга ЕС 17-4800-350 и связующего ЭДИ на основе смолы ЭД-22.

Исследование температуры стеклования T_c и коэффициента линейного теплового расширения α проводили методом ТМА на приборе METTLER TOLEDO TMA/SDTA 840.

Для определения степени полимеризации методом ДСК на приборе METTLER TOLEDO STAR[®] модуль DSC 822[®] образцы в виде измельченного порошка изготавливались свер-

лением арматуры стеклокомпозитной АСК-16 (по 1 г из пяти мест) и подвергались кондиционированию при 25 °С в течение 2 часов.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Важной характеристикой материала является его деформационная теплостойкость, определяемая температурой стеклования и уровнем деформаций, возникающих при воздействии повышенной температуры и механического напряжения. Температурную зависимость деформации при воздействии статической механической нагрузки устанавливают с помощью ТМА при нагреве образца с постоянной скоростью [5].

ТМА осуществляется путем приложения постоянной нагрузки и измерения изменений размеров образца в вертикальном направлении.

Изменение свойств ПКМ при нагревании и охлаждении обусловлено двумя различными процессами. Первый сопровождается изменением деформации от действия напряжений, т.е. размягчением материала по мере повышения температуры. Второй процесс представляет собой необратимое термическое разложение полимера.

По деформируемости оценивают основные технологические и эксплуатационные свойства. Значение деформируемости определяют методом термомеханических кривых. Термомеханический анализ основан на изучении деформирования полимеров в условиях меняющегося температурного поля.

Кристаллические полимеры при действии малых нагрузок в интервале температура стеклования – температура текучести практически не деформируются. Только при температуре плавления кристаллов в полимере начинается переход в вязкотекучее состояние. Так как в полимерных композитах существуют поперечные связи, то перейти в вязкотекучее состояние они не могут. При нагревании таких полимеров вследствие увеличения густоты сетки, высокоэластическая деформация уменьшается, и полимер переходит в стеклообразное состояние, область которого определяется границей химического разложения полимера. При сшивании, происходящем при температурах выше температуры текучести, полимер переходит в вязкотекучее состояние, но по мере образования поперечных химических связей деформация течения уменьшается.

Характеристикой теплостойкости материала служит температура стеклования, которую определяют в точке пересечения касательных,

проведенных к кривой температурной зависимости, полученной в эксперименте. Первую касательную проводят к линейному участку кривой через начальную точку и точку, в которой начинается отклонение экспериментальной кривой от линейного закона, вызванное началом размягчения материала. Вторую касательную проводят на участке кривой через точку соответствующую температуре максимума до пересечения с первой касательной.

По кривой ТМА определяется также коэффициент линейного теплового расширения α , который характеризует относительное изменение линейных размеров образца с увеличением температуры на 1 К при постоянном давлении. Коэффициент линейного теплового расширения имеет размерность обратной температуры K^{-1} или $(^{\circ}C^{-1})$. В общем случае, коэффициент линейного теплового расширения может быть различен при измерении вдоль разных направлений, например, у анизотропных ПКМ. Коэффициент α для композиционных материалов в радиальном и осевом направлении различается. Он определяется по кривой ТМА в установленном интервале температур T_1 и T_2 по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T},$$

где ΔL – изменение длины испытуемого образца в границах интервала температур, мкм; $\Delta T = T_2 - T_1$ – приращение температуры от T_1 к T_2 , $^{\circ}C$; L_0 – длина образца для испытания при температуре 23 $^{\circ}C$, мкм.

На кривой ТМА выбирают две температуры и вычисляют ΔT , определяют соответствующее изменение длины образца ΔL . Вычисляют значение α для каждого испытуемого образца с точностью до $1 \cdot 10^{-7} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$, результат округляется до $1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$.

Недостатком методов является то, что это разрушающие методы контроля, которые не позволяют определить T_g в изготовленном изделии во время эксплуатации.

Методы термического анализа весьма эффективны при оценке теплостойкости ПКМ, обладают высокой точностью, процесс испытаний практически полностью автоматизирован и ведется с помощью компьютера.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

ДСК фиксирует тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагре-

ваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры.

Метод ДСК [6, 7] позволяет с высокой степенью точности получить значения температур всех фазовых переходов. Особенностью процессов отверждения термореактивных полимерных связующих является последовательный переход из одного агрегатного состояния в другое, т.е. из жидкого в гелеобразное и твердое, и каждая смена агрегатного состояния характеризуется своим фазовым переходом. Знание температур фазовых переходов позволяет разработать оптимальные режимы отверждения. Кинетика изменения температур фазовых переходов позволяет определить степень отверждения связующего.

Экспериментально полученные кривые ДСК [8] представляют собой зависимость теплового потока (мДж/с) или удельной теплоемкости (Дж/г·К) от температуры. Нагревание происходит в атмосфере азота с заданной скоростью по контролируемой программе и в процессе измерения происходит сравнение теплового потока эталона и исследуемого материала. Измеряемыми величинами являются абсолютная температура образца и разница температур ΔT , возникающая между образцом и эталоном, которая пропорциональна разности теплового потока между ними. Величина ΔT пропорциональна изменению энтальпии H , теплоемкости C и общему термическому сопротивлению теплового потока R . Точность определения теплофизических характеристик методом ДСК зависит от условий получения и обработки данных и составляет 0,1 %, а при определении величины площадей на кривых ДСК (при определении ΔH) величина погрешности может достигать ± 3 %.

При использовании для исследований неотвержденного материала, найденные значения температур начала и конца экзотермической реакции позволяют определить режимы отверждения. Если же для исследования используется отвержденный полимер, то с помощью ДСК определяется значение температуры стеклования.

Большое влияние на результаты ДСК оказывает скорость процесса нагрева. Наиболее часто используется скорость нагрева 10 °С/мин. При наличии большого экзотермического пика определяется его площадь и температурный интервал, а также максимум температуры. Наличие максимума на кривой свидетельствует о том, что именно при этой температуре реакция протекает с максималь-

ной скоростью и эта температура должна быть принята за температуру отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Условия проведения эксперимента: температура воздуха – 23 °С, относительная влажность – 50 %, расход газа на продувку – 30 мл/мин, газ продувки – азот.

Образцы (15 шт.), вырезанные из одного стержня, были подвергнуты предварительной тепловой обработке от комнатной температуры до 60 °С с выдержкой в течение 2 ч и остыванием со скоростью 2 °С/мин для снятия напряженного состояния.

Образец для ТМА представляет собой кубик стеклопластика с высотой около 8–10 мм. Определение температуры стеклования проводится по кривой ТМА. Образец нагревается от 25 °С до 150 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. Охлаждение производится с той же скоростью. На образец воздействует сжимающая нагрузка 0,01 Н.

Для примера на рисунке 1 приведена, полученная с помощью термомеханического анализа кривая ТМА.

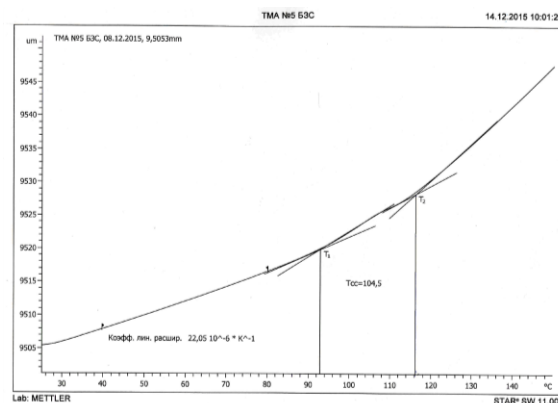


Рисунок 1 – Образец кривой ТМА

Средняя температура стеклования определяется по формуле:

$$T_{cc} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{92,7 + 116,3}{2} = 104,5 \text{ } ^\circ\text{C},$$

где T_1 и T_2 – нижняя и верхняя граница интервала температур, °С.

В таблице 1 представлены результаты определения температуры стеклования и коэффициента линейного теплового расширения образцов стеклопластика в осевом и радиальном направлениях.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Таблица 1 – Результаты определения температуры стеклования и коэффициента линейного теплового расширения

№	Средняя температура стеклования, T_{cc} , °C	Коэффициент линейного теплового расширения, 10^{-6} , K^{-1}	
		радиальный	осевой
1	104,1	20,11	–
2	107,7	20,07	
3	105,5	22,14	
4	105,5	22,14	7,16
5	104,5	22,05	7,74
6	106,0	19,05	
7	105,8	19,37	
8	104,3	20,02	6,31
9	104,7	23,52	
10	105,7	22,94	7,09
11	104,1	23,36	
12	103,9	23,82	
13	104,3	24,63	7,28
14	104,4	24,10	
15	105,2	23,62	
	105,0	22,06	7,12

$$\bar{T}_{cc} = \frac{\sum_{i=1}^n T_{cc_i}}{n} = 105 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

где $\bar{T}_{cc}$ – среднее значение температуры стеклования, °C; n – количество элементов в выборке; Коэффициент вариации V равен $\pm 0,93 \%$,

Среднее значение коэффициента линейного теплового расширения в радиальном направлении α_r равно:

$$\bar{\alpha}_r = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{ri}}{n} = 22,06 \cdot 10^{-6} K^{-1},$$

где α_{ri} – значение коэффициента линейного теплового расширения в радиальном направлении; V = $\pm 8,21 \%$.

Среднее значение коэффициента линейного теплового расширения в осевом на-

правлении равно: $\bar{\alpha}_l = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{li}}{n} = 7,12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$,

где α_{li} – значение коэффициента линейного теплового расширения в осевом направлении; V = $\pm 6,46 \%$.

Видно, что коэффициент линейного теплового расширения в осевом направлении существенно отличается от коэффициента в радиальном направлении, т.е. наблюдается анизотропия свойств стеклопластика.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Условия проведения эксперимента: температура воздуха – 25 °C; относительная влажность – 50 %; расход газа на продувку – 30 мл/мин; газ продувки – азот.

Температурные параметры программы: время – 22,5 мин, температура от 25 °C до 250 °C, скорость нагрева – 10 °C /мин.

Образец представляет собой однородный порошок после высверливания из стеклопластикового стержня, который прошел кондиционирование при 25 °C в течение 3 ч.

Количество образцов с одного стержня – 15 шт. Масса образца – более 45 мг.

На рисунке 2 приведен пример термограммы неотвержденного связующего ЭДИ на основе смолы ЭД-22 с расшифровкой всех показателей.

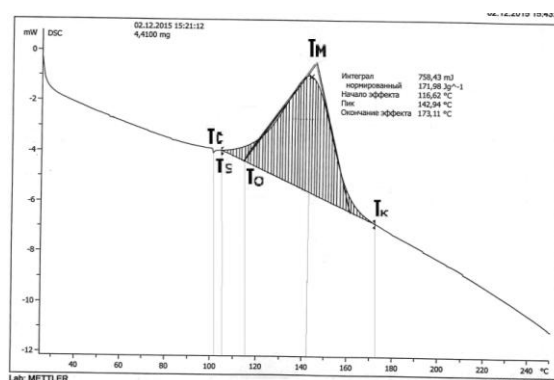


Рисунок 2 – Результаты ДСК реакции отверждения неотвержденного эпоксидного связующего ЭДИ

T_c – температура стеклования неотвержденного связующего, °C;

T_0 – температура начала активной реакции отверждения связующего, °C;

T_m – температура пика реакции отверждения связующего, °C;

T_s – температура начала реакции отверждения связующего, °C;

T_k – температура окончания реакции отверждения связующего, °C;

ΔH – тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г;

ΔH_{100} – тепловой эффект реакции отверждения в пересчете на 100 %;

$(T_s - T_k)$ – температурный интервал процесса отверждения, °C;

$T_c = 100$ °C; $T_o = 104$ °C; $T_m = 143$ °C;

$T_s = 114$ °C; $T_k = 173$ °C; $\Delta H = 171,98$ Дж/г

X – степень отверждения связующего в пластике, %.

На рисунке 3 приведена термограмма неотвержденного связующего ЭДИ на основе смолы ЭД-22, частично отвержденного связующего ЭДИ (со степенью отверждения ~ 50 %) и отвержденного при 160 °C в течение 6 ч стеклопластика на этом же связующем.

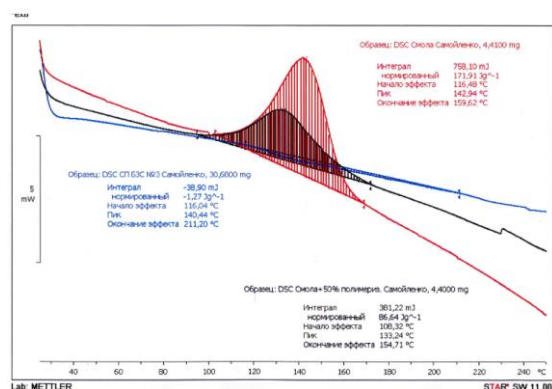


Рисунок 3 – Результаты ДСК реакции отверждения эпоксидного связующего ЭДИ и стеклопластика

В качестве армирующего наполнителя использовался стеклянный ровинг ЕС 17-4800-350. Видно, что реакция отверждения связующего ЭДИ (неотвержденного) и со степенью отверждения около 50 % имеют экзотермический пик, а отвержденный стеклопластик эндотермический.

Температура начала активной реакции отверждения связующего T_o – 116,48 °C, а конец T_k – 159,62 °C, при этом пик T_m наблюдается при 142,94 °C.

Для полуотвержденного связующего $T_o = 108,32$ °C, $T_m = 133,24$ °C и $T_k = 154,71$ °C, соответственно.

Для отвержденного стеклопластика эндотермический пик небольшой и он более растянут по температурной шкале. Начало эффекта $T_o = 116,04$ °C, конец наблюдается при 211,20 °C, а $T_m = 140,44$ °C.

Величина теплового эффекта реакции отверждения ΔH рассчитывается интегрированием кривой ДСК в области экзотермического пика для связующих в интервале температур $(T_o - T_k)$ и пропорциональна количеству содержащихся в связующем реакционно-способных групп. По температуре максимума

Таблица 3 – Степень отверждения исследуемых образцов стеклопластика

экзотермического пика T_m на кривой ДСК можно судить об активности связующего в стеклопластике при отверждении. Постоянство этих характеристик в образцах из одной партии свидетельствует о стабильности, а технология переработки не требует дополнительной корректировки.

По площадям экзотермических пиков можно установить степень отверждения полуотвержденного связующего. Она составляет 49,6 %. Содержание связующего в образцах равно 23,12 %.

В результате проведенных исследований 15 образцов стеклопластика (ЭДИ/ЕС 17-4800-350) определена степень полимеризации (отверждения). Полученные результаты приведены в таблице 3.

Средняя степень отверждения стеклопластика составила $(99,17 \pm 0,37)$ %, что подтверждает правильный выбор режима отверждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Совокупность полученных в результате исследования методом термомеханического анализа данных по определению температуры стеклования образцов стеклопластика из арматуры стеклокомпозитной АСК-16 ТУ 2296-016-20994511-2013, показала, что средняя температура стеклования составила $T_{cc} = 105$ °C $\pm 0,93$ %.

2. Определены средние значения коэффициентов линейного теплового расширения в радиальном α_r и осевом α_l направлениях на установке METTLER TOLEDO TMA/SDTA840 (Швейцария). Из-за анизотропии свойств стеклопластика в осевом и поперечном направлении значения коэффициентов линейного теплового расширения различаются. Они составили: $\alpha_r = 22,06 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ $\pm 8,21$ % для радиального направления и $\alpha_l = 7,12 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹; $V = \pm 6,46$ % для осевого.

3. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке METTLER TOLEDO STAR^e модуль DSC 822^e (Швейцария) определена степень полимеризации (отверждения) образцов порошка из стеклопластика, полученного из арматуры стеклокомпозитной АСК-16 ТУ 2296-016-20994511-2013. Средняя степень отверждения стеклопластика составила $(99,17 \pm 0,37)$ %, что подтверждает правильный выбор режима отверждения и хорошую стойкость композиционного материала при эксплуатации.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Номер образца	Масса образца, мг	Температура начала эффекта, °С	Температура пика, °С	Температура конца эффекта, °С	Масса связующего, мг	Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	ΔH_{100} , Дж/г	Степень отверждения, %
1	43,24	109,31	131,98	152,01	10,00	-12,98	-1,30	99,24
2	49,01	110,58	128,99	151,26	11,33	-11,02	-0,97	99,43
3	54,66	103,01	130,90	179,86	12,64	-39,06	-3,09	98,20
4	54,61	106,51	130,17	159,92	12,63	-21,38	-1,69	99,02
5	51,04	108,46	130,89	157,24	11,80	-10,86	-0,92	99,46
6	55,63	107,67	128,03	150,59	12,86	-8,21	-0,64	99,63
7	59,59	104,20	127,48	150,74	13,78	-22,06	-1,60	99,07
8	61,02	105,36	130,33	154,37	14,11	-18,56	-1,32	99,23
9	62,70	105,35	128,66	155,13	14,50	-22,08	-1,52	99,11
10	52,96	107,97	129,09	157,27	12,24	-18,43	-1,51	99,12
11	64,07	106,92	128,05	148,59	14,81	-14,71	-0,99	99,42
12	56,60	108,40	129,82	154,36	13,09	-19,68	-1,50	98,50
13	53,45	104,41	129,40	154,45	12,36	-14,82	-1,20	99,30
14	58,06	110,78	128,10	150,43	13,42	-13,61	-1,01	99,42
15	55,41	112,31	129,93	151,94	12,81	-12,45	-0,97	99,44
Среднее значение степени отверждения								99,17

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянов, И. А. Особенности оценки теплоустойкости полимерных связующих / И. А. Буянов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013 – № 5. – С. 27–30.
2. ГОСТ 32486-2013 Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Методы определения характеристик долговечности. – М. : Стандартинформ, 2014. – 16 с.
3. Ефремова, А. И. Влияние компонентов эпоксидного связующего на механические свойства органических волокон / А. И. Ефремова, Л. И. Кузуб, В. И. Иржак // Механика композитных материалов. – 1990. – № 4. – С. 73–76.
4. ГОСТ 55134-2012 ПЛАСТМАССЫ. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) часть 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ. – М. : Стандартинформ, 2014. – 23 с.
5. Алексашин, В. М. Применение термического анализа для контроля технологических свойств термореактивных препрегов конструкционных полимерных композиционных материалов / В. М. Алексашин, Л. Б. Александрова, Н. В. Матвеева, Г. П. Машинская // Авиационная промышленность – 1997. – № 5-6. – С. 38–43.
6. Чуднов, И. В. Исследование свойств полимерных связующих термоаналитическими методами / И. В. Чуднов // Энциклопедия инженера-химика. – 2013. – № 4. – С. 30–35.
7. Чуднов, И. В. Особенности исследования гибридных полимерных связующих методом диф-

ференциальной сканирующей калориметрии / И. В. Чуднов, Э. Ш. Ахметова, Г. В. Малышева // Материаловедение. – 2013. – № 5. – С. 22–25.

8. Бессонов, И. В. Реологический и термический анализ низковязких эпоксифурановых композиций / И. В. Бессонов, А. В. Полежаев, М. Н. Кузнецова, В. А. Нелюб, И. А. Буянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 4. – С. 29–33.

Ходакова Наталья Николаевна, старший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.: 8-(3854) 30-59-06, e-mail: lab-mineral@mail.ru.

Самойленко Вячеслав Владимирович, старший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.: 8-(3854) 30-59-06, e-mail: labmineral@mail.ru.

Блазнов Алексей Николаевич, д.т.н., доцент, заведующий лабораторией Материаловедения минерального сырья Феде-

рального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИП-ХЭТ СО РАН), тел.: 8-(3854) 30-58-82, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Бычин Николай Валерьевич, старший научный сотрудник лаборатории № 4 Феде-

рального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИП-ХЭТ СО РАН), тел.: 8-(3854)30-65-28, e-mail: nbych@ya.ru.