

## СОВРЕМЕННОЕ МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ПРЕПРЕГОВ

(поступила в редакцию 9.08.2013, переработанный вариант - 14.08.2014, принята в печать - 18.09.2014)

Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Столянков Ю.В.

ФГУП «ВИАМ»

Современные многофункциональные термоаналитические 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 при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. Основные требования, предъявляемые к методикам анализа в условиях производства, - высокие точность и производительность экспериментальных работ, а также объективность при оценке результатов исследования. С помощью современных экспериментальных методов исследования показаны возможности определения важнейших технологических параметров процессов, протекающих при формировании полимерных композиционных материалов на основе термореактивных полуфабрикатов.

**Ключевые слова:** Термический анализ, полимерный композиционный материал (ПКМ), методика, степень отверждения связующего, углепластик.

## MODERN THERMAL ANALYSIS TEST METHOTLOGY OF PREPREGS AND POLYMER COMPOSITES THEREOF

Natalia V. Antyufeeva, Valery M. Aleksashin, Yury V. Stolyankov

FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE All-Russian Institute of Aviation Materials «VIAM»

As a matter of fact modern computerized multifunction thermal analysis equipment is real mobile laboratories. They are capable to solve a large variety of technological and material science problems, in applied scientific research works, as well as in product inspection. In industrial production environment the thermal analysis test methods must ensure not only high accuracy, but it must be productive enough and provide objective results. In the present article there disclosed some peculiarities of the thermal analysis test methods providing actual process-dependent parameters of fiber reinforced of thermosetting resin consolidation.

**Keywords:** Thermal analysis, polymeric composite, experimental technique, resin curing degree, CFRP.

### 1. Введение

В авиационной промышленности основными критериями качества готовой продукции служат показатели эксплуатационных свойств: конструкционные (прочность, жесткость, твердость) и специальные (теплофизические, электро- и радиофизические и др.). В настоящее время при создании сложной современной техники выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов. В этой ситуации возникает необходимость тщательного контроля и/или надёжного прогнозирования их свойств не только по конечным показателям, но и на всех этапах технологической цепочки: от исходных компонентов к полуфабрикату и, наконец, к готовому изделию [1]. Это значит, что специалистам-технологам необходимы показатели, характеризующие ход процесса превращения полуфабриката в готовый к эксплуатации материал. Благодаря широкому использованию в полимерной химии реакционноспособных олигомеров и внедрению их в производство в технологической практике появились

такие понятия и термины, как точка гелеобразования, степень отверждения, температура (или температурный интервал) стеклования,  $\alpha$ , следовательно, нужны и надёжные методы их определения [2-9].

Одним из первых и очень важных показателей качества композиционных материалов является степень отверждения связующего в пластике. До настоящего времени в заводских лабораториях этот показатель определяется содержанием гель-фракции в отверждённых полимерах и пластиках по результатам экстрагирования золь-фракции из измельчённых образцов кипящим растворителем (или смесью растворителей) в течение продолжительного (иногда до двух суток) времени. Состав и рецептура растворителя, а также продолжительность процесса подбираются индивидуально в зависимости от химической природы связующего. Всё это, а также необходимость попутного определения на тех же образцах содержания связующего и летучих веществ для проведения корректного расчёта основного показателя, чаще всего заставляет специалистов воздерживаться от использования этого метода ввиду его трудоёмкости и применять его лишь в исключительных случаях. Учитывая это обстоятельство, а также в связи с интенсивным развитием производства и распространением в мире экспериментальной техники, авторы поставили перед собой цель найти надёжный и доступный способ определения степени отверждения с помощью инструментальных методов. В 60-е - 70-е годы в ВИАМе была разработана методика определения полноты отверждения по изменению диэлектрических свойств связующих в препрегах. На практике этот метод широко применялся и применяется до сих пор при разработке целого ряда стеклопластиков [10, 11], однако, технический уровень этой методики не отвечает современным требованиям.

При формировании полимерной матрицы ПКМ термореактивное связующее отверждается в результате химической реакции. Однако, собственно отверждение, т. е. образование гель-фракции, происходит несколько позже, чем реакция в целом. На начальном этапе происходит рост молекулярной массы олигомеров, входящих в состав термореактивной композиции, без образования пространственной сетки. Момент начала формирования гель-фракции в связующем называется точкой гелеобразования (желирования, желатинизации). Таким образом, до момента гелеобразования функциональность исходных олигомеров расходуется на увеличение молекулярной массы золь-фракции. Из этого можно сделать вывод, что часто используемые термины «степень превращения» («степень конверсии, полимеризации») не всегда означают «степень отверждения». Это важно учитывать при расчёте показателя степени отверждения и при сравнении значений, полученных разными методами, в том числе и рутинными. Опорным термином, определяющим степень завершенности химической реакции в целом, следует считать степень превращения ( $\alpha_p$ ), а значения измеряемых показателей состояния образца, характеризующие степень превращения нормировать по величине изменения этого показателя в интервале температур от начала химической реакции до полного её завершения. Для расчета степени отверждения ( $\alpha_o$ ) значения измеряемых показателей следует нормировать по величине их изменения в интервале от точки гелеобразования до температуры окончательного завершения реакции. Всё это, на наш взгляд, следует учитывать при формировании методических рекомендаций и разработке нормативной документации.

Из инструментальных методов, применяемых в настоящее время, методы термического анализа являются наиболее доступными. Этими методами часто пользуются при решении подобных задач. Вместе с тем, результаты, полученные по этим методикам, воспринимаются как оценочные, на полуколичественном уровне. Тем не менее, разнообразие современных методов термического анализа позволяет проводить комплексные исследования ПКМ в широком интервале температур. Современное оборудование, оснащённое мощными вычислительными средствами, обеспечивает автоматизированное управление нагревом измерительных ячеек по заданной программе, сбор и математическую обработку полученных результатов, расширяет возможности специалистов, занимающихся прикладными исследованиями ПКМ и полуфабрикатов, а также контролем качества продукции на производстве.

## **2. Объекты и методы исследования**

Для разработки методики определения степени отверждения связующего в ПКМ в качестве объектов исследования были выбраны образцы углепластиков с эпоксидными термореактивными связующими [12].

На Рис. 1. приведены результаты дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) процессов отверждения образцов связующих.

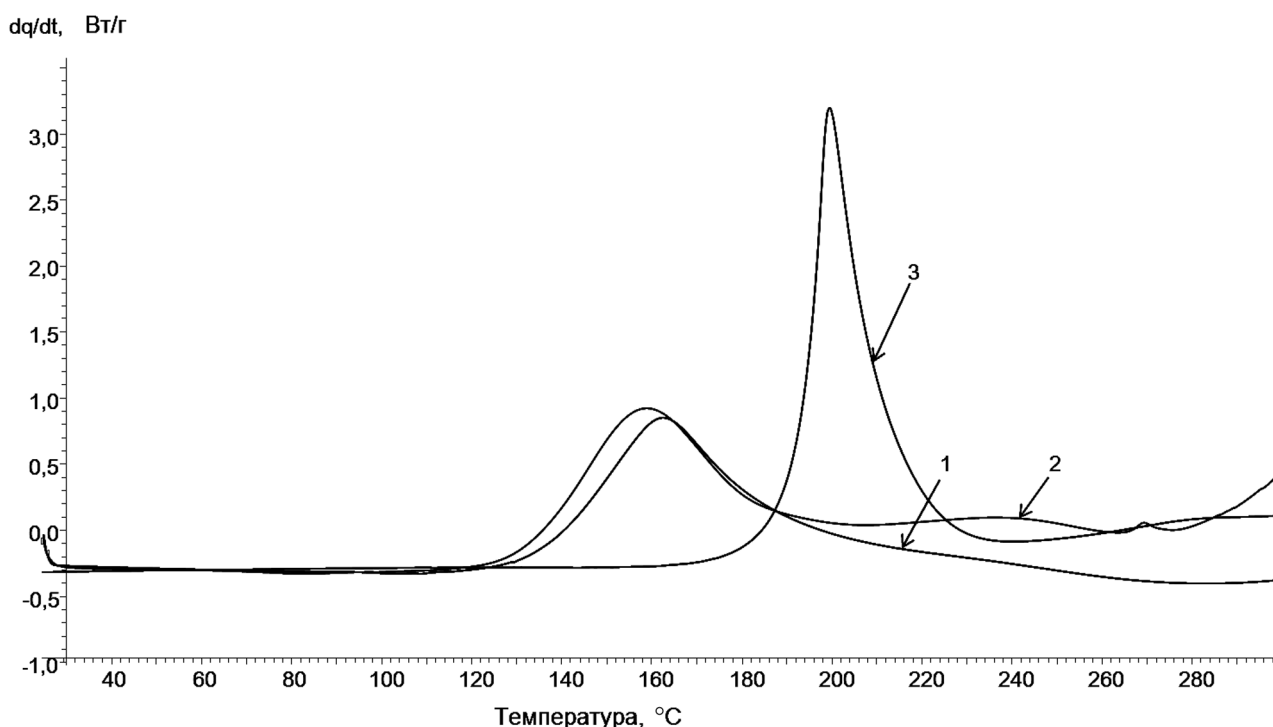


Рис. 1. Результаты ДСК реакции отверждения связующего в образцах препрега ЭНФБ-2М/ЭЛУР. Скорость нагрева 10 град/мин. Составы приведены в Таблице 1.

Fig. 1. Differential Scanning Calorimetry (DSC) curve of resin curing reaction in ENFB-2M/ELUR (ЭНФБ-2М/ЭЛУР) prepreg samples at 10 deg/min heating rate. Prepregs composition are shown in Table 1.

Таблица 1

Составы и показатели реакционной способности образцов препрегов

№ образца	Состав препрега	Температура стеклования связующего в препреге $T_g$ , °C	Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	Температура пика реакции отверждения, °C
1	ЭНФБ-2М/ЭЛУР-П	$-1,5 \pm 0,1$	$108,0 \pm 5,2$	$174,1 \pm 0,2$
2	ВС-2526К/ЭЛУР-П	$-3,2 \pm 0,2$	$145,5 \pm 5,3$	$163,9 \pm 0,1$
3	ВК-36РТ/ЭЛУР-П	$7,2 \pm 0,2$	$114,5 \pm 4,6$	$207,3 \pm 0,1$

Составы связующих различались по химической структуре смол и типу отвердителей, а в качестве армирующего наполнителя была выбрана углеродная лента ЭЛУР-П. Образцы, отверждённые по выбранным режимам, изготавливались методом прямого прессования из пропитанных связующими наполнителей (препрегов). Составы исследуемых образцов приведены в Таблице 1.

С целью определения технологических параметров формования образцов, мы поставили перед собой задачу получить образцы, по возможности, с прогнозируемой степенью отверждения с последующим её контролем различными доступными методами. Прогнозирование проводили с использованием результатов экспериментальных исследований кинетики отверждения выбранных связующих и расчетов технологических параметров, обеспечивающих получение образцов с заданной степенью отверждения. Исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC822e швейцарской компании Мет-

тлер Толедо в условиях динамического нагревания с постоянной скоростью [13]. Для получения набора кинетических данных образцы препрегов нагревали со скоростями 5, 10 и 20К/мин. Первичную обработку результатов ДСК проводили по программе STARe V.9.3 компании - производителя оборудования. Для кинетического анализа результатов ДСК, определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) использовали программные средства фирмы Netzsch (Германия): Peak Separation и Kinetics 3.1.

### 3. Результаты экспериментальных исследований

На примере исследования кинетики отверждения образца №1 покажем процедуру выбора температурно-временного режима отверждения препрега. Процессы отверждения, как правило, представляют собой сложные химические реакции. Поэтому первой нашей задачей был выбор подходящей модели реакции. Для определения количества стадий мы использовали программу Peak Separation, разработанную сотрудниками компании Netzsch (Германия). На Рис. 2 приведён пример обработки кривой ДСК. Наилучшее приближение к экспериментальной кривой дает описание рассматриваемой реакции как трёхстадийного процесса.

NETZSCH Peak Separation Project: 10 град/мин

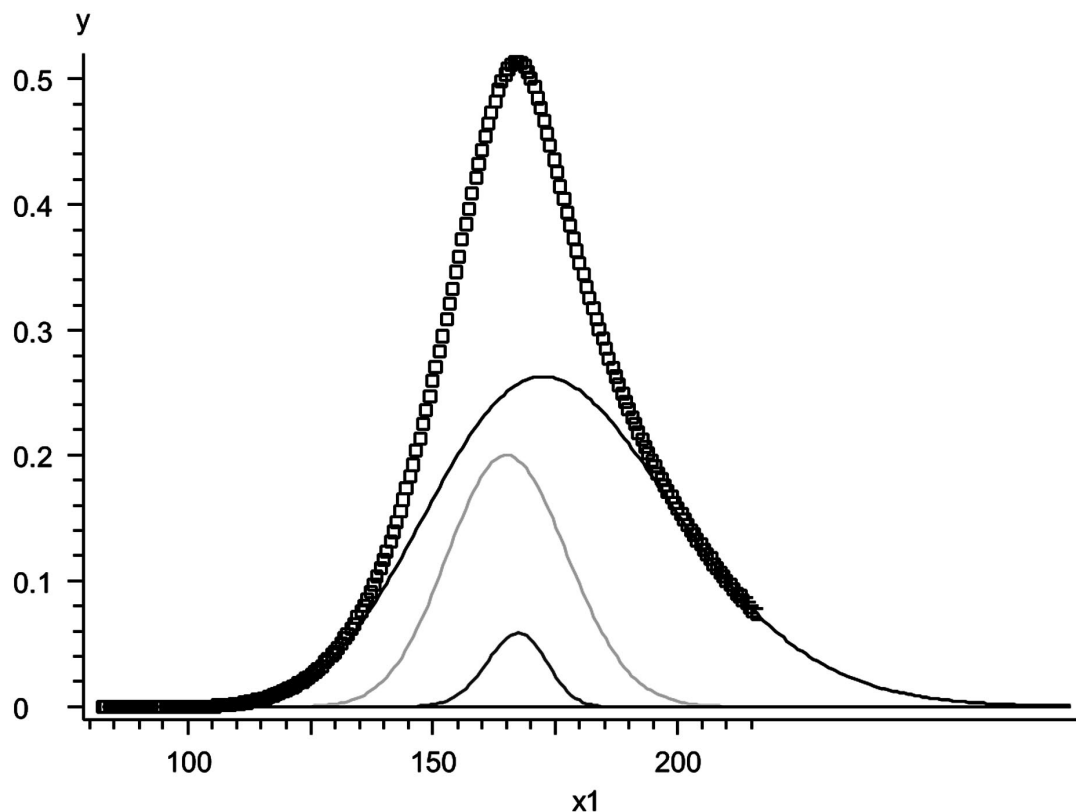


Рис. 2 Разделение пиков на кривой ДСК реакции отверждения связующего в образце препрега ЭНФБ-2М/ЭЛУР.  
Fig 2 Resin curing reaction in ENFB-2M/ELUR (ЭНФБ-2М/ЭЛУР) prepreg sample. Splitting of DSK curve peaks.

На следующем этапе для каждой из элементарных стадий были определены типы химических реакций и кинетические параметры. Результаты сведены в Таблицу 2.

Таблица 2

Кинетические параметры реакций отверждения связующих в образцах препрегов

Связующее	Кинетическая модель элементарной стадии	Кинетические параметры реакции отверждения								
		1-я стадия			2-я стадия			3-я стадия		
		$E_1$ , кДж/моль	$\text{Log}(K_0)_1$	$n_1$	$E_2$ , кДж/моль	$\text{Log}(K_0)_2$	$n_2$	$E_3$ , кДж/моль	$\text{Log}(K_0)_3$	$n_3$
ЭНФБ-2М	Реакция n-го порядка с автокатализом	33,6,21	36,23	2,30	103,16	10,49	1,53	7,15	79,51	1,85
BC-2526K	Реакция n-го порядка с автокатализом	98,22	12,46	0,99	63,13	6,47	1,03	101,90	10,74	2,02
ВК-36РТ	Реакция n-го порядка с автокатализом	192,11	19,57	2,73	134,36	7,87	2,08	81,72	7,39	1,54

Приведённые в Таблице 2 кинетические параметры являются основными компонентами обобщённой кинетической модели реакционноспособной системы, отвечающими за её состояние при повышенных температурах в прогнозируемом ходе реакции отверждения. Надёжность кинетической модели зависит как от кинетических параметров элементарных стадий, так и от выбора схемы реакции. Проверка адекватности выбранной модели осуществляется решением обратной задачи: сравнением расчетной и экспериментальной зависимостей (в данном случае результатов ДСК, полученных при различных скоростях нагрева). На Рис. 3 приведены результаты такого сравнения.

Удовлетворительная сходимость расчётных результатов с экспериментальными свидетельствует об адекватности выбранной модели в рамках прикладных (технологических) решений.

На следующем этапе были рассчитаны изотермы степени превращения связующих в препрегах, по которым были выбраны температурно-временные параметры для получения образцов с заданными степенями превращения. Расчётные изотермы степени превращения связующего ЭНФБ-2М в препреге на основе углеродного наполнителя показаны на Рис. 4.

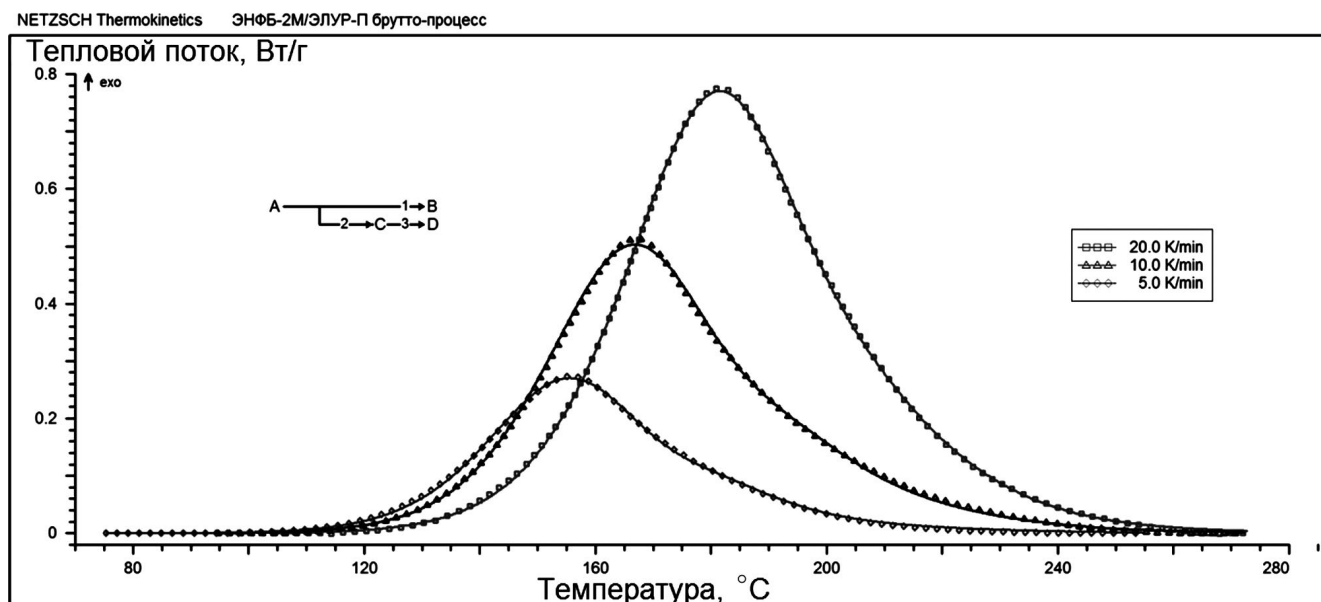


Рис. 3. Сравнение расчётных (сплошная линия) и экспериментальных кривых ДСК отверждения связующего в препреге ЭНФБ-2М/ЭЛУР при трёх скоростях нагрева

Fig. 3. Resin curing in ENFB-2M/ELUR (ЭНФБ-2М/ЭЛУР) prepreg at different heating rates. There applied three heating rates. DSK curves matching (design and experimental ones). The design data are drawn in continuous curve line.

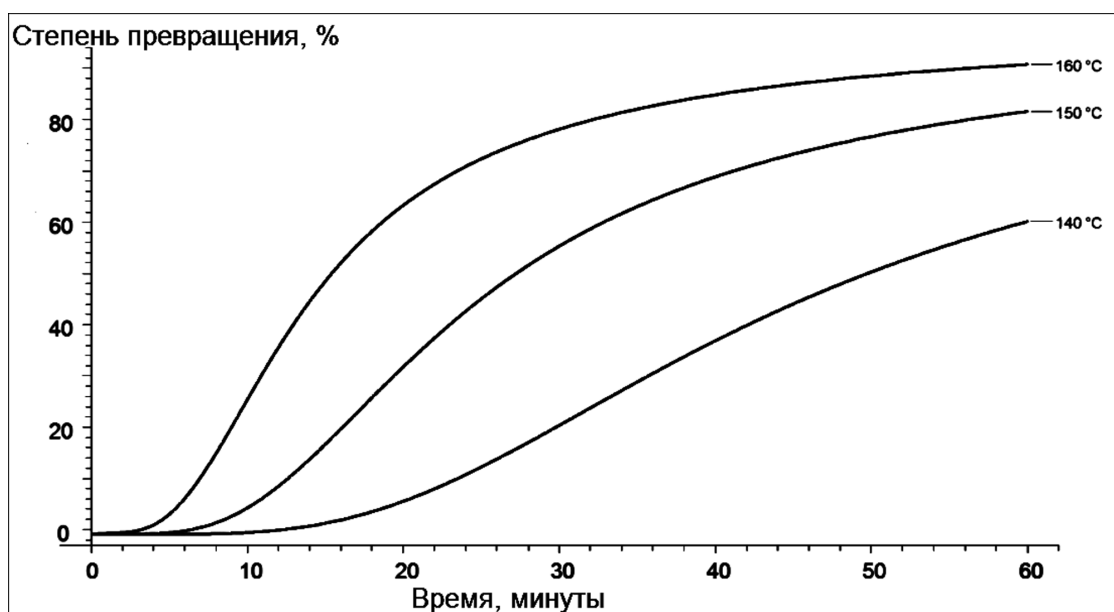


Рис. 4. Расчётные изотермы степени превращения связующего ЭНФБ-2М в препреге на основе ленты ЭЛУР при отверждении.

Fig. 4 The isothermal curing degree curves (design ones) of the ENFB-2M (ЭНФБ-2М) resin in prepreg on the basis of the ELUR tape.

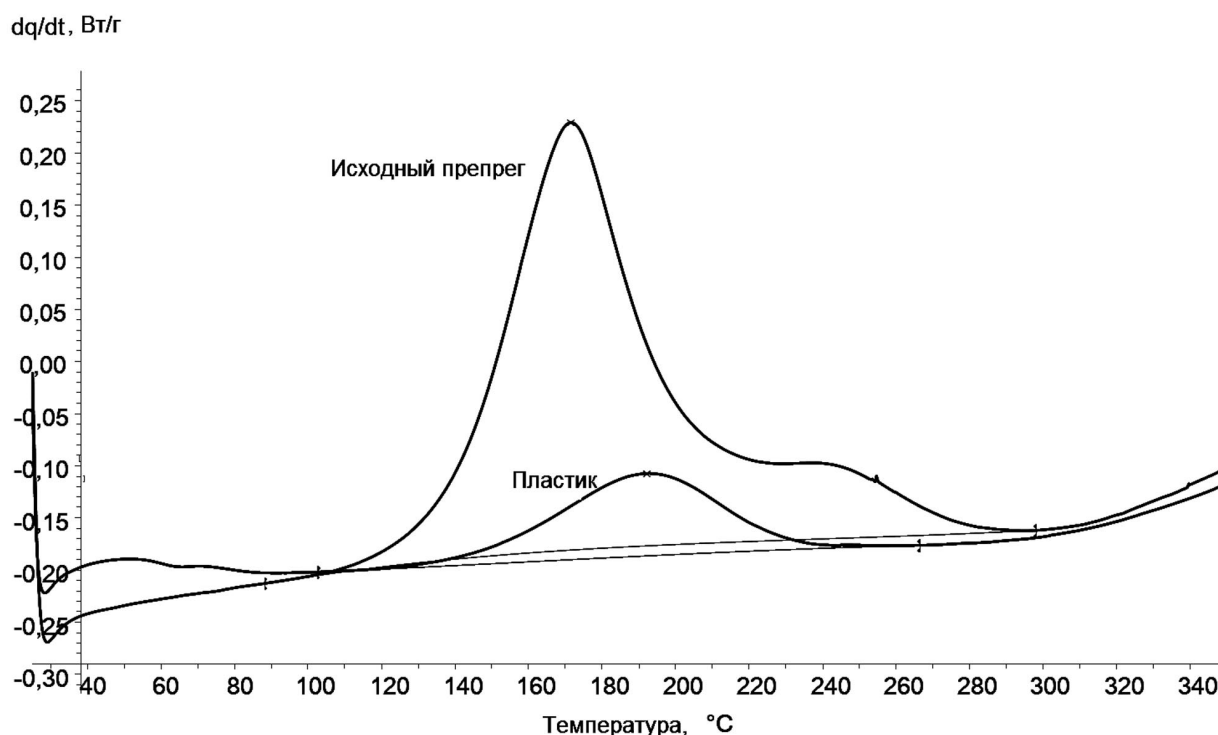


Рис. 5. Термограммы ДСК исходного не отверждённого образца препрега ВС-2526К/ЭЛУР-П (1) и исследуемого образца углепластика ЭНФБ-2М/ЭЛУР (2) для определения степени отверждения.

Fig. 5. DSC thermogram: uncured VS-2526K/ELUR-P (BC-2526K/ЭЛУР-П) initial prepreg sample (1) and VS-2526K/ELUR-P (BC-2526K/ЭЛУР) CFRP sample (2) for resin curing degree determination purpose.

Чтобы охватить достаточно широкий диапазон определяемых значений степени превращения, было решено изготовить образцы с значениями  $\alpha$  равными 50, 75 и 90 %. Для обеспечения более точного и надёжного поддержания температурно-временного режима контрольные образцы углепластиков, предназначенные для анализа методом ДСК, отверждали по соответствующим режимам в ячейке термомеханического анализатора. Затем были определены тепловые эффекты отверждения связующих в исходных препрегах и остаточные тепловые эффекты в углепластике (Рис. 5). Степень превращения связующего в пластике обратно пропорциональна величине теплового эффекта доотверждения при нагревании образца в заданных и строго воспроизводимых условиях. Величина  $\alpha$  связующего в углепластике определяется как отношение разности значений тепловых эффектов отверждения связующего ( $\Delta H_n$ ) в исходном препреге и доотверждения ( $\Delta H_y$ ) в исследуемом образце углепластика к исходному значению теплового эффекта реакции отверждения связующего  $\Delta H_n$  в образце исходного препрега по формуле (1).

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

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 отверждения полимерной матрицы в углепластике, %.

Для более точного определения степени отверждения связующих в пластике методом термогравиметрии (ТГА) были определены их массовые доли в образцах (Рис. 6).

В Таблице 3 приведены режимы изготовления контрольных образцов, а также расчётные и экспериментальные (по результатам ДСК) значения степени превращения.

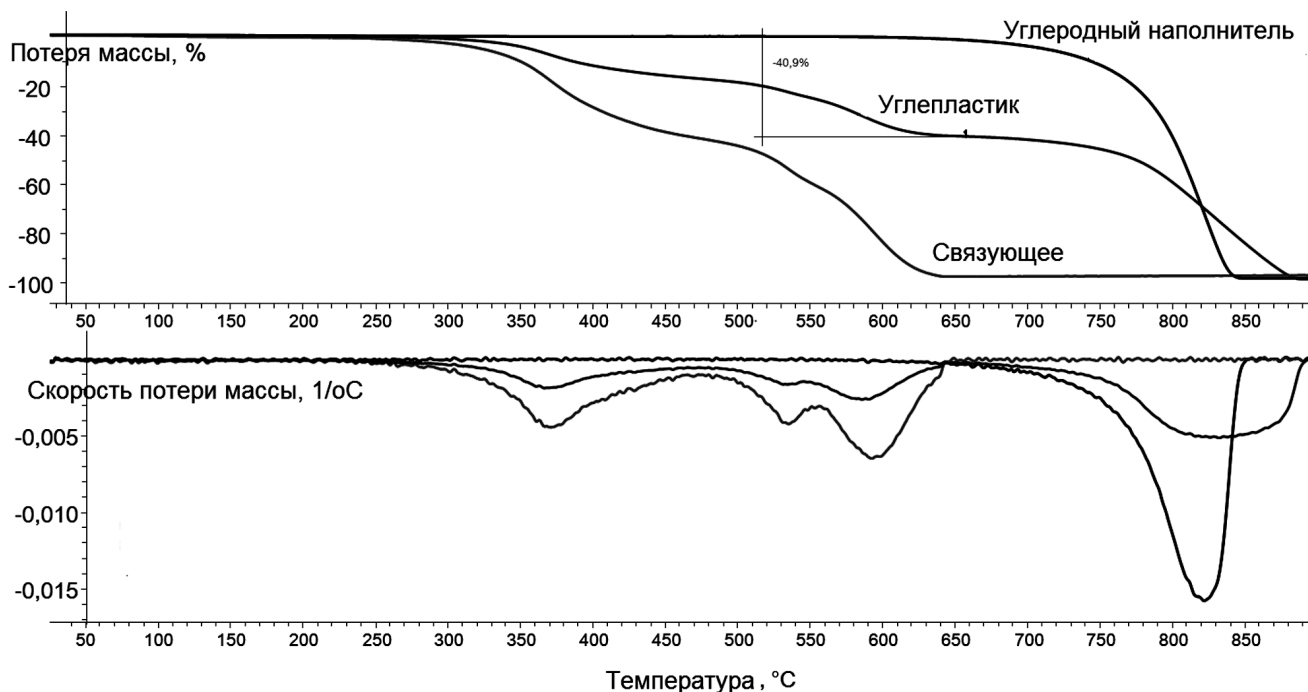


Рис. 6 Термограмма ТГА. Определение массовой доли отвержденной полимерной матрицы в углепластике ВК-36РТ/ЭЛУР-П при скорости нагрева 20 °С/мин.

Fig. 6 TGA thermogram (20 deg/min heating rate): polymeric matrix mass fraction determination in cured VK-36PT/ELUR-P (VK-36PT/ЭЛУР-П) CFRP.

Таблица 3

Сравнение расчётных и экспериментальных значений степени превращения связующего в контрольных образцах углепластиков

Наименование пластика	Режимы отверждения	Степень превращения расчетная, %	Степень превращения экспериментальная, %
ЭНФБ-2М/ЭЛУР-П	140 °С - 28 мин	50	65±2
	150 °С - 24 мин	75	85±3
	160 °С - 23 мин	90	93±3
ВС-2526К/ЭЛУР-П	130 °С - 38 мин	50	51±2
	140 °С - 42 мин	75	74±3
	150 °С - 65 мин	90	89±3
ВК-36РТ/ЭЛУР-П	130 °С - 25 мин	50	59±2
	140 °С - 21 мин	75	82±3
	150 °С - 17 мин	90	>98

Анализ результатов, приведённых в таблице, показал, что наилучшая сходимость прогнозируемых (заданных) и экспериментальных значений степени превращения в процессе отверждения полимерной матрицы была достигнута на образце материала ВС-2526К/ЭЛУР-П. Эти показатели, определённые методом ДСК по величине остаточного теплового эффекта доотверждения, для двух других образцов оказались заметно выше ожидаемых.

#### 4. Выводы

Из приведенных выше результатов следует, что метод ДСК не является универсальным для всех рассмотренных композиций, а чувствительность этого метода, особенно на глубоких стадиях отверждения, зависит с одной стороны от жёсткости макромолекулярной структуры, а с другой - от интенсивности релаксационных процессов, приводящих матрицу в стеклообразное состояние. Таким образом, метод ДСК наиболее эффективен в том случае, когда конкурирующие процессы не препятствуют протеканию основной химической реакции отверждения вплоть до достижения её предельного значения. По этой причине, наряду с методом ДСК для получения полной информации о состоянии матрицы в ПКМ рекомендуется использование дополнительных методов исследований, таких, например, как динамический механический анализ (ДМА) или ТМА.

#### Библиографический список

1. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир. 1987. С. 156-175.
2. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.
3. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698-05.
4. AITM. Airbus Industry Test Method Determination of the extent of cure Differential scanning calorimetry AIMS 3-0008.
5. ISO 11357-2:1999: Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования.
6. ISO 11357-5:1999: Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения.



7. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM, № 14, С. 10-12, 27, 17-19.
8. DIN 65467-1999: Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.
9. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В., Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении, Труды ВИАМ, 2014, № 7. Ст. 06 (viam-works.ru).
10. Мелёхина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью, Авиационные материалы и технологии, 2013. № 2. С. 29-31.
11. Мелёхина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П., Влияние химического состава и структуры стеклянных наполнителей на свойства эпоксидных стеклопластиков, Все материалы. Энциклопедический справочник, 2012, № 10, С. 44-47.
12. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И., Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ, Авиационные материалы и технологии, 2011, № 2, С. 38-42.
13. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В., Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков, Приложение к журналу Все материалы. Энциклопедический справочник, 2012. № 4. С. 18-27.

#### References

1. Shestak Ya. Teoriya termicheskogo analiza [Thermal Analysis Theory]. Moscow, Mir, 1987, pp. 156-175.
2. ASTM E2160-04: Standard test method for heat of reaction of thermally reactive materials by differential scanning calorimetry (DSC).
3. ASTM E698-05: Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials.
4. AIMS 3-0008: Airbus Industry Test Method Determination of the extent of cure Differential scanning calorimetry.
5. ISO 11357-2:1999: Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 2. Glass Transition Temperature Determination.
6. ISO 11357-5:1999: Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 5. Characteristic Reaction-Curve Temperatures and Times, Enthalpy of Reaction and Degree of Conversion.
7. METTLER TOLEDO USERCOM №14, pp. 10-12, 27, 17-19.
8. DIN 65467-1999: Aerospace- Testing of thermosetting resins systems with and without reinforcement - DSC method.
9. Deev I.S., Kablov Yu.N., Kobets L.P., Chursova L.V. [scanning electron microscope investigation of microphase structure polymeric matrix under mechanical loading]. Trudi VIAM. 2014. no. 7. Article no. 6. Available at: viam-works.ru.
10. Melyorhina M.I., Kavun N.S., Rakitina V.P. Glass fiber plastics with improved moisture resistance and water resistance. Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies, 2013, no. 2, pp. 29-31 (in Russian).
11. Melyorhina M.I., Kavun N.S., Rakitina V.P. Glass fiber chemical composition and structure influence on glass fiber plastics properties. Vse materialih. Ehnciklopedicheskiy spravochnik - All the materials. encyclopedic Reference, 2012, no. 10. pp. 44-47 (in Russian).
12. Muchametov R.R., Achmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. New polymeric resins for constructional fiber polymeric materials promising technique. Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies, 2011, no. 2, pp. 38-42 (in Russian).
13. Antufeeva N.V., Aleksashin V.M., Zhelezina G.F., Stolyankov Yu.V. Thermal analytical methodological approaches to prepregs and carbon fiber reinforced plastics properties investigation. Vse materialih. Ehnciklopedicheskiy spravochnik - All the materials. encyclopedic Reference, 2012, no. 4. pp. 18-27 (in Russian).

#### Сведения об авторах

**Антюфеева Наталия Викторовна:** канд. техн. наук, старший научный сотрудник, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия, тел. +7(499)263-89-02, e-mail: Ant2361@mail.ru - контактное лицо.

**В.М.Алексахин:** канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия. e-mail:vmaleks@comtv.ru, тел. +7(499) 263-89-02.

**Ю.В.Столянков:** канд. техн. наук, старший научный сотрудник, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия, e-mail:stolyankov@mail.ru, тел. +7(495) 366-67-88.