



УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-6-6

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ПРЕПРЕГА КМУ-11тр**

Н.В. Антюфеева

кандидат технических наук

О.А. Комарова

К.А. Павловский

В.М. Алексагин

кандидат технических наук

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-6-6

Н.В. Антюфеева, О.А. Комарова, К.А. Павловский, В.М. Алексашин

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРЕПРЕГА КМУ-11тр

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована реакционная способность образцов из 45 партий препрега КМУ-11тр, поставляемого предприятиям отрасли. Выявлены методические особенности, которые необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных с целью получения стабильных результатов анализа.

Ключевые слова: *термический анализ, препрег, методика.*

N.V. Antyufeeva, O.A. Komarova, K.A. Pavlovsky, V.M. Aleksashin

PRACTICE OF APPLICATION OF THE CALORIMETRIC CONTROL REACTIONARY ABILITY PREPREG KMU-11tr

The method differential scanning calorimetry (DSC) investigates (researches) reactionary ability of samples from 45 parties (sets) npenpeza KMU-11tr, delivered to the enterprises of branch. Methodical features which are necessary for considering at processing experimental data with the purpose of reception of stable results of the analysis are revealed.

Keywords: *thermal analysis, prepreg, analysis methodology.*

Препрег КМУ-11тр на основе эпоксидного связующего привлекателен для специалистов, применяющих его при переработке в изделия из полимерных композиционных материалов, тем, что его технологические свойства даже при комнатной температуре сохраняются в течение длительного времени. Это качество дает возможность применять полуфабрикат при выкладке крупногабаритных деталей [1–3]. Другим ценным качеством препрега является относительно низкая температура переработки, не превышающая 135–140°C. Благодаря сочетанию этих двух достоинств углепластик КМУ-11тр остается востребованным промышленностью на протяжении многих лет. Длительная жизнеспособность препрега КМУ-11тр обеспечивается благодаря использованию отвердителя латентного типа, который начинает проявлять свою активность при строго определенной температуре. Отвердитель представляет собой кристалличе-

ское вещество с достаточно высокой температурой плавления ($\sim 220^{\circ}\text{C}$), обладающее ограниченной растворимостью [4, 5]. Вместе с тем пороговая температура начала действия отвердителя в контакте с эпоксидной смолой составляет 110°C . Таким образом, от равномерности распределения небольшого количества высокоактивного отвердителя в связующем и препреге в значительной степени зависит стабильность свойств формирующейся матрицы в углепластике, а значит и эксплуатационные характеристики отвержденного изделия. Дополнительный контроль термореактивных полуфабрикатов-препрегов необходим, чтобы обеспечить стабильность технологии при переработке их в изделия [6–12]. Наиболее эффективен в этом плане метод дифференциальной сканирующей калориметрии, а показателями качества связующего и препрега в этом случае являются температурные и калориметрические характеристики реакции отверждения, определяемые в заданных и строго воспроизводимых температурно-временных условиях [13, 14].

Экспериментальная кривая ДСК представляет собой температурную зависимость интенсивности теплового потока (тепловой мощности) W (Вт) или ее нормированной величины, т. е. значению, отнесенному к массе исследуемого образца W/g (Вт/г). Реакция отверждения характеризуется, как правило, экзотермическим тепловым эффектом, который наблюдается на кривой ДСК в виде пика и рассчитывается как площадь, ограниченная этим пиком и базовой линией.

Основными показателями реакционной способности исследуемого образца препрега или связующего, определяемыми методом ДСК, являются:

– температура начала активной реакции отверждения T_0 ($^{\circ}\text{C}$), которая определяется как значение температуры в точке пересечения касательной, проведенной к левой восходящей стороне экзотермического пика с продолжением линейного участка базовой линии, предшествующего началу пика;

– температура пика ДСК T_m ($^{\circ}\text{C}$), соответствующая максимальному значению скорости теплового потока, а значит и скорости реакции отверждения в заданных условиях нагрева;

– тепловой эффект реакции отверждения ΔH (Дж/г) в заданных условиях нагрева, пропорциональный величине площади участка кривой ДСК, ограниченного контуром пика и базовой линией.

Увеличение скорости нагрева приводит к закономерному смещению характеристических температур T_0 и T_m в область повышенных температур и к уменьшению величины теплового эффекта ΔH реакции (рис. 1). Эти изменения связаны с особенностями ки-

нетики сложной химической реакции, в результате которой происходит отверждение термореактивного связующего. При высокой скорости нагрева реакция не успевает завершиться полностью, что приводит к заниженному значению величины теплового эффекта, определяемого методом ДСК. Вместе с тем чрезмерное снижение скорости нагрева при проведении анализа увеличивает его продолжительность и снижает чувствительность метода. Наиболее часто анализ проводят при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Однако в особых случаях, когда скорость реакции отверждения невысока, существующими стандартами ASTM E2160 и DIN65467 допускается снижение скорости нагрева до 5 или $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Для сохранения чувствительности эксперимента массу образца следует увеличить пропорционально снижению скорости нагрева. Использование еще более низких скоростей нагрева резко снижает производительность метода, что в условиях производства нежелательно.

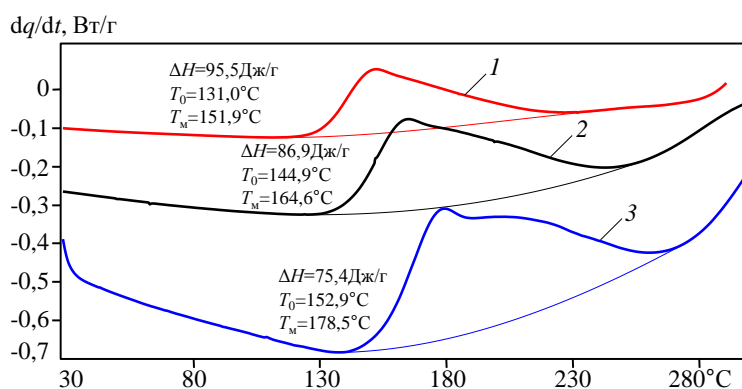


Рисунок 1. Результаты ДСК реакции отверждения связующего в препреге КМУ-11тр при нагревании со скоростями 5 (1), 10 (2) и $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (3)

Форма экзотермического пика реакции отверждения связующего в препреге КМУ-11тр имеет сложный вид, что заметно усложняет обработку кривой с целью получения требуемых показателей. На форму пика и величину определяемого теплового эффекта реакции отверждения влияют различные факторы: скорость нагрева, масса образца, условия контакта между образцом и дном капсулы, частичное перекрывание реакции отверждения процессами термоокислительной деструкции и физическими процессами, протекающими в образце препрега помимо основной реакции. Влияние процессов деструкции на результаты можно исключить, выполняя калориметрические измерения в инертной среде. В остальных случаях можно выбрать подходящий тип базовой линии, используя программное обеспечение для обработки результатов, предлагаемое компаниями-производителями термоаналитического оборудования [15]. Традиционно при определении теплового эффекта и температурных характеристик реакции отверждения

начальную и конечную точки экзотермического пика ДСК соединяют прямой базовой линией. Вместе с тем если предположить, что форма базовой линии должна повторять температурную зависимость теплоемкости отверждающегося связующего за вычетом экзотермического пика химической реакции в образце, то линейный характер этой зависимости наименее вероятен. На рис. 2 показан пример использования трех типов виртуальной базовой линии: прямая линия, интегральная по касательным и сплайн-аппроксимация. Результаты анализа приведены в таблице.

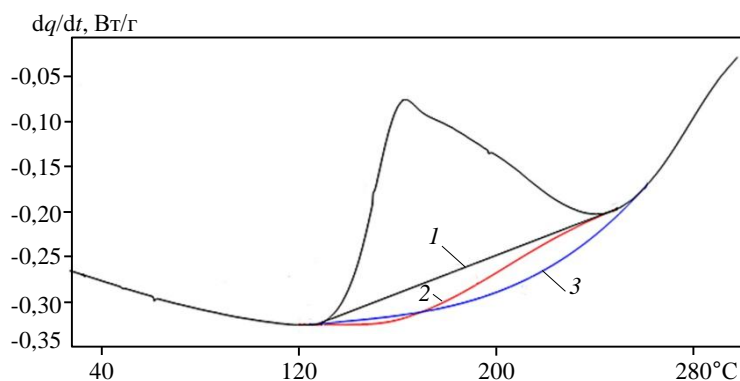


Рисунок 2. Основные типы базовых линий, используемые в ДСК: 1 – прямая линия; 2 – интегральная линия по касательным; 3 – сплайн-линия (аппроксимационная)

Анализ реакционной способности различных партий связующего и препрега для КМУ-11гр

Компоненты препрега		Сплайн-линия			Прямая линия			Интегральная линия		
		T_0	T_m	ΔH , Дж/г	T_0	T_m	ΔH , Дж/г	T_0	T_m	ΔH , Дж/г
		°С			°С			°С		
Связующее	Среднее значение	140,5	164,5	311,8	141,3	164,3	257,0	140,6	164,1	274,9
	Стандартное отклонение	3,2	1,8	19,8 (6,4%)	3,1	1,7	25,7 (10,0%)	3,1	1,9	28,0 (10,2%)
Препрег	Среднее значение	138,9	164,1	95,3	140,1	163,8	77,3	139,6	163,6	77,5
	Стандартное отклонение	1,7	1,6	13,0 (13,6%)	1,8	1,6	13,0 (16,9%)	1,7	1,6	12,8 (16,5%)

Результаты анализа показали, что тип базовой линии практически не оказывает влияния на значения температурных характеристик пика ДСК реакции отверждения. Наименьший разброс величины теплового эффекта реакции отверждения связующего как в отсутствие наполнителя, так и в составе препрега наблюдается при использовании базовой линии, полученной сплайн-аппроксимацией. Использование в качестве базовой линии прямой линии или интегральной кривой дает практически одинаковые результаты. Вместе с тем повышенный уровень разброса показателей свидетельствует о том, что последние два варианта базовой линии не являются оптимальными для данного типа процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
3. Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Влияние технологии подготовки препрега на свойства ПКМ //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №9. С. 8–14.
4. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных матриц //Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №5. С. 19–27.
5. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе //Материаловедение. 2010. №5. С. 8–16.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Кобец Л.П., Деев И.С. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 67–78.
11. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).

12. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 03 (viam-works.ru).
13. Антюфеева Н.В., Алексашин 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.
14. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Фокин А.С. Влияние скорости нагревания при исследовании фазовых превращений в алюминиевых сплавах методом ДСК //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 3–6.
15. Райзен Р. Выбор базовой линии Usercom. Информация для пользователей систем термического анализа Меттлер Толодо. 2008. №25. С. 1–6.

References list

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 7–17.
2. Sokolov I.I., Raskutin A.E. Ugleplastiki i stekloplastiki novogo pokolenija [Coal plastics and fibreglasses of new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4 (viam-works.ru).
3. Veshkin E.A., Abramov P.A., Postnov V.I., Strel'nikov S.V. Vlijanie tehnologii podgotovki preprega na svojstva PKM [Influence of technology of preparation preprega on PKM properties] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik. 2013. №9. S. 8–14.
4. Deev I.S., Kobec L.P. Issledovanie mikrostruktury i osobennostej razrushenija jepoksidnyh matric [Research of a microstructure and features of destruction of epoxy matrixes] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2013. №5. S. 19–27.
5. Deev I.S., Kobec L.P. Issledovanie mikrostruktury i osobennostej razrushenija jepoksidnyh polimerov i kompozicionnyh materialov na ih osnove [Research of a microstructure and features of destruction of epoxy polymers and composite materials on their basis] //Materialovedenie. 2010. №5. S. 8–16.
6. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Platonov A.A., Ahmadijeva K.R. Bezavtoklavnoe formovanie ugleplastikov na osnove prepregov, poluchennyh po rastvornoj tehnologii [Bezavtoklavny formation of coal plastics on a basis prepregov, received on rastvorny technology] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 43–48.

7. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov P.P. Vybor tehnologicheskikh parametrov avtoklavnogo formovaniya detalej iz polimernyh kompozicionnyh materialov [Choice of technological parameters of autoclave formation of details from polymeric composite materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 20–26.
8. Muhametov P.P., Ahmadijeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svjazu-jushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija konstrukcionnyh voloknistyh PKM [New polymeric binding for perspective methods of production of constructional fibrous PKM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.
9. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov P.P., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PKM metodom propitki pod davleniem [Features of production of products from PKM an impregnation method under pressure] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 18–26.
10. Kobec L.P., Deev I.S. Strukturnoobrazovanie v termoreaktivnyh svjazujushhih i matricah kompozicionnyh materialov na ih osnove [Structurization in thermoreactive binding and matrixes of composite materials on their basis] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 67–78.
11. Timoshkov P.N., Kogan D.I. Sovremennye tehnologii proizvodstva polimernyh kompozicionnyh materialov novogo pokolenija [Modern production technologies of polymeric composite materials of new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4 (viam-works.ru).
12. Grigor'ev M.M., Kogan D.I., Tverdaja O.N., Panina N.N. Osobennosti izgotovlenija PKM metodom RFI [Features of production of PKM RFI method] //Trudy VIAM. 2013. №4. St. 03 (viam-works.ru).
13. Antjufeeva N.V., Aleksashin V.M., Zhelezina G.F., Stoljankov Ju.V. Metodicheskie podhody termoanaliticheskikh issledovanij dlja ocenki svojstv prepregov i ugleplastikov [Methodical approaches of thermoanalytical researches for an assessment of properties prepregov and coal plastics] //Prilozhenie k zhurnalu «Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik». 2012. №4. S. 18–27.
14. Loshhinin Ju.V., Pahomkin S.I., Fokin A.S. Vlijanie skorosti nagrevanija pri issledovanii fazovyh prevrashhenij v aljuminievyh splavah metodom DSK [Influence of speed of heating at research of phase transformations in aluminum alloys the DSK method] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 3–6.

15. Rajzen R. Vybor bazovoj linii Usercom. Informacija dlja pol'zovatelej sistem termicheskogo analiza Mettler Toledo [Choice of the basic Usercom line. Information for users of systems of the thermal analysis Mettler Toledo]. 2008. №25. S. 1–6.