

УДК 678.83

Г.В. Малышева¹, Т.А. Гузева¹,
Д.В. Гращенков², А.Е. Раскутин²

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАГРЕВА НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-23-27

Приведены результаты экспериментальных исследований свойств органопластиков, изготовленных по технологии мокрой намотки с использованием эпоксидного связующего. Отверждение проводилось двумя различными способами: в электрической и микроволновой печах при использовании двух режимов повышения температуры до заданного значения (одноступенчатом и трехступенчатом). Показано, что использование СВЧ-нагрева позволяет не только существенно сократить время отверждения, но и приводит к увеличению модуля упругости. Приведены значения усадки, пористости и величины их среднеквадратического отклонения. Экспериментально установлено, что использование СВЧ-нагрева приводит к увеличению величин среднеквадратического отклонения.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, органопластики, технология отверждения, СВЧ-нагрев.

G.V. Malysheva¹, T.A. Guzeva¹,
D.V. Grashchenkov², A.E. Raskutin²

THE INFLUENCE OF HEATING TECHNOLOGY ON THE DURATION OF THE CURING PROCESS OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

The results of experimental studies of the properties of organoplastics made using wet-wound technology using an epoxy binder are presented. Curing was carried out in two different ways: in the electric and microwave stoves when using two modes of increasing the temperature at a given value (single-stage and three-stage). It is shown that the use of microwave heating allows not only to significantly shorten the curing time, but also leads to an increase in the modulus of elasticity. Values of shrinkage, porosity and size of their standard deviation are given, it is experimentally established that use of microwave heating leads to increase in standard deviation.

Keywords: polymer composite materials, organoplastics, curing technology, microwave heating.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет) [Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)]; e-mail: bauman@bmstu.ru

²Федеральное 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

При изготовлении изделий из стекло-, угле- и органопластиков наибольшее распространение в качестве связующих получили терморезактивные материалы [1–3]. Технология формования изделий из терморезактивных полимерных композиционных материалов

зависит от многих факторов: свойств используемых материалов, геометрической формы изделия, его массы, типа производства и т. д., в зависимости от которых изменяется последовательность и содержание технологических операций [4, 5]. Практически независимо от используемой технологии формования заключительной технологической операцией является отверждение, отличительная особенность которого – большая продолжительность и энергоемкость.

В процессе отверждения термореактивных полимерных материалов происходит образование поперечных химических связей между молекулами олигомера, что приводит к постепенному переходу его из жидкого состояния сначала в гелеобразное, а затем – в твердое [6–8].

Реакции сшивания могут протекать при взаимодействии функциональных групп олигомера и отвердителя – в результате реакций внутримолекулярных группировок, радикальной полимеризации и др., однако, независимо от механизма протекания химической реакции отверждения, она всегда связана с процессами структурирования. В процессе отверждения имеет место образование не только химических, но и физических связей, и весь комплекс эксплуатационных свойств сетчатых полимеров определяется соотношением количества химических и физических узлов сетки.

Отверждение изделий из полимерных композиционных материалов на основе термореактивной матрицы проводят, как правило, в автоклавах или электрических печах. В настоящее время проводятся многочисленные исследования по интенсификации процессов отверждения как полимерных композиционных материалов, так и лакокрасочных покрытий, резино-технических изделий и др. [9, 10]. Для интенсификации процессов отверждения используется индукционный и СВЧ-нагрев, инфракрасное (терморadiационное), радиационное, электронно-лучевое и ультрафиолетовое отверждение [7, 8]. Исследования последних лет выявили перспективность использования энергии электромагнитных колебаний сверхвысоких частот (СВЧ) [11].

При использовании электрических печей нагрев осуществляется от внешней поверхности формируемой детали вглубь, тогда как отличительной особенностью СВЧ-нагрева является его объемный характер, что способствует формированию более однородного распределения температуры как на поверхности, так и внутри отверждаемого изделия. Еще одним преимуществом СВЧ-нагрева является его меньшая себестоимость по сравнению с такими методами, как терморadiационный, электронно-лучевой и др.

Целью данной работы является оценка продолжительности процесса отверждения в электрической печи и с помощью СВЧ-нагрева.

Материалы и методы

Объектом исследования являлся органопластик, изготовленный методом мокрой намотки из арамидного волокна марки Армос 100А и эпоксидного связующего ЭДТ-10. Наружный диаметр детали составил 100 мм, толщина 10 мм, длина 100 мм.

Процесс отверждения образцов методом СВЧ-нагрева проводили в микроволновой печи «Электроника СП-10М», мощностью 600 Вт с частотой микроволнового излучения 2450 МГц. Температуру образца органопластика измеряли непосредственно в процессе нагрева с помощью стандартных экранированных термопар типа ХА с диаметром термоэлектродов 0,3 мм. В термопаре под воздействием СВЧ-излучения наводятся токи, искажающие принимаемый сигнал, что приводит к нагреву спая термопары и термоэлектродов. Для уменьшения импульсных скачков напряжения в сигнале термопары от СВЧ-излучения использовалась специальная установка.

В данной работе использовали два режима отверждения: одно- и трехступенчатый (см. рисунок).



Схема режимов отверждения: одноступенчатый (а, б) и трехступенчатый (в, г) при использовании электрической печи (а, в) и СВЧ-нагрева (б, г)

Одноступенчатый режим состоит из трех этапов: подъем температуры до заданного значения – участок 1 (для использованного связующего 150°C), выдержка при заданной температуре – участок 2 (для использованного связующего 3 ч) и охлаждение до комнатной температуры – участок 3. Для трехступенчатого режима отверждения участок 1, на котором происходит нагрев до заданной температуры, подразделяется на шесть областей, которые в свою очередь разделяются на три этапа подъема температуры: I₁, I₃ и I₅ и два этапа выдержки на этих участках: I₂ и I₄. На участке I₂ нагрев проводили до 80°C, на участке I₄ – до 120°C. Выбор данных значений связан с температурами начала и окончания процесса гелеобразования.

Для реальных изделий из полимерных композиционных материалов на основе терморезактивной матрицы сложно определить оптимальный режим отверждения, так как одновременно необходимо учитывать: количество теплоты, выделяющейся в процессе отверждения; теплофизические свойства наполнителя; геометрическую форму изделия (его габариты и массу); теплофизические свойства оснастки и конструкцию оборудования, которое применяется для отверждения изделия. Одновременно учесть влияние всех этих факторов практически невозможно, и в данной работе использован упрощенный метод, при котором объект исследования и режимы отверждения рассматриваются только как модель, позволяющая оценить суммарную продолжительность процесса отверждения.

Результаты и обсуждение

Далее приведены экспериментально полученные значения температур исследуемого образца при СВЧ-нагреве:

Температура, °С	40	80	100	120	150
Продолжительность нагрева, с	18	42	63	85	145

Схемы технологических операций отверждения при использовании стандартного оборудования (электропечи) и СВЧ-нагрева показаны на рисунке. В табл. 1 приведены значения продолжительности технологического процесса отверждения для одно- и трехступенчатых режимов отверждения при использовании электропечи и СВЧ-нагрева.

Таблица 1

Продолжительность процесса отверждения органопластика

Обозначения технологических режимов нагрева в соответствии с рисунком	Продолжительность процесса нагрева, мин	
	в электрической печи	при СВЧ-нагреве
Одноступенчатый режим отверждения		
<i>I</i>	40	2,5
2	180	180
3	60	60
Общая продолжительность отверждения	280	242,5
Трехступенчатый режим нагрева		
<i>I</i> ₁	20	1,3
<i>I</i> ₂	20	20
<i>I</i> ₃	13	0,7
<i>I</i> ₄	20	20
<i>I</i> ₅	10	10
Общая продолжительность процесса нагрева на первом этапе (подъем температуры до заданного значения)	83	52
2	180	180
3	60	60
Общая продолжительность отверждения	323	292

Авторы работ [6, 11] показали, что при СВЧ-нагреве имеет место ускорение процессов отверждения, и поэтому в данной работе выдержку при температуре 150°С снизили с 3 до 1 ч. В результате общая продолжительность процесса отверждения составила 172 мин, по сравнению со стандартными 323 мин.

В табл. 2 приведены характеристики органопластиков, отверждение которых проводили по одноступенчатому режиму при использовании стандартного способа нагрева в электрической печи и СВЧ-нагрева.

Таблица 2

Показатели качества при разных методах отверждения полимерного связующего

Характеристики	Значения характеристик при отверждении	
	в установке СВЧ	в электрической печи
Усадка, %	2,4–5	
Величина среднеквадратического отклонения по усадке, %	0,3	0,15
Пористость, %	3,1–4	
Величина среднеквадратического отклонения по пористости, %	0,45	0,1
Степень конверсии, %	93	99
Модуль упругости, ГПа	29	20
Погрешность изменения параметров формы, мм	0,2	0,01

Анализ полученных результатов показывает, что степень конверсии при использовании электрической печи выше, чем при СВЧ-нагреве, а также существенно меньше погрешность изменения параметров формы. В то же время величина модуля упругости при отверждении СВЧ-методом выше, чем при использовании стандартного оборудования. По величине усадки и пористости свойства органопластиков одинаковые и от использованного способа нагрева не зависят. Однако значения среднеквадратических отклонений по показателям пористости и усадке при использовании СВЧ-нагрева намного выше, чем при использовании электропечи.

Заключения

В результате проведенных исследований установлено, что эффективность СВЧ-нагрева не является бесспорной и невозможно дать однозначного ответа о целесообразности его применения, поскольку ряд характеристик получаемых полимерных композиционных материалов ниже, а некоторые показатели выше, чем при использовании стандартной технологии. Суммарная продолжительность технологического процесса отверждения при использовании СВЧ-нагрева меньше, а величина модуля упругости выше. Величины пористости и усадки мало зависят от используемой технологии отверждения, однако значения среднеквадратических отклонений этих показателей в 2 и более раз выше, чем при стандартной технологии отверждения. При использовании в качестве объекта исследования деталей цилиндрической формы установлено увеличение погрешности изменения параметров формы. Однако для ряда деталей из органо-пластиков, к которым не предъявляются высокие требования, связанные с погрешностями изменения параметров формы изготавливаемого изделия, эта технология отверждения может быть успешно применена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
2. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
3. Каблов Е.Н., Бузник В.М. Состояние и перспективы арктического материаловедения // Вестник Российской академии наук. 2017. Т. 87. №9. С. 827–839.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264–271.
5. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
6. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие, клеевые препреги / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
7. Баурова Н.И., Зорин В.А. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие. М.: МАДИ, 2016. 264 с.
8. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 720 с.
9. Комков М.А., Тарасов В.А. Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 431 с.
10. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
11. Гузева Т.А. Новые подходы к повышению эффективности производства деталей из органо-пластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №7. С. 53–56.