

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ РЕАКТОПЛАСТОВ

*Кожевникова Юлия Михайловна, Толмачева Ирина Гавриловна,
Борисов Виктор Николаевич (bvn@vniitf.ru), Исхужин Ринат Робертович,
Завьялов Захар Иванович, Зайковская Ольга Николаевна,
Агафонова Айнура Фирдавэсовна, Белоброва Ирина Андреевна*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина»,
г. Снежинск Челябинской обл.

В данной работе на примере исследований свойств клеевой композиции К-800 показана методика выбора оптимальных параметров термического анализа, которые позволяют получать комплекс физико-химических характеристик и наиболее точно решать поставленные задачи. Предложенные параметры исследования могут применяться при изучении теплофизических свойств других клеевых композиций и в целом реактопластов.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, клеевая композиция, доотверждение, термоокислительная деструкция, исходное состояние, термостабилизация, оптимальные параметры исследования, реактопласты.

THERMAL ANALYSIS PARAMETERS AS THEY AFFECT RESEARCH RESULTS ON PROPERTIES OF THERMOSET COMPOSITES

*Kozhevnikova Yulia Mihaylovna, Tolmacheva Irina Gavrilovna,
Borisov Viktor Nikolaevich (bvn@vniitf.ru), Iskhuzhin Rinat Robertovich,
Zavyalov Zaskar Ivanovich, Zaykovskaya Olyaga Nikolaevna,
Agafonova Aynura Firdavesovna, Belobrova Irina Andreevna*

FSUE «RFNC-VNIITF named after Academ. E. I. Zababakhin»,
Snezhinsk Chelyabinsk region

The work provides the concept to choose optimal parameters of thermal analysis using the example of K-800 adhesive composition, which make it possible to obtain a complex of physical and chemical characteristics and solve the problems in hand in the most accurate way. The proposed parameters are applicable in studies of thermal and chemical properties of different adhesive compositions and thermoset composites in general.

Key words: differential scanning calorimetry, thermomechanical analysis, adhesive composition, postcure, thermal-oxidative breakdown, initial condition, thermal stabilization, optimal parameters of research, thermoset composites

Введение

Для исследования физико-химических процессов, протекающих в полимерных композиционных материалах при нагревании или охлаждении, широко используются термические методы анализа. Наиболее известными являются:

– метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), основанный на измерении разности

тепловых потоков от тигля с образцом и эталонного тигля при определенной температурной программе [1];

– метод термомеханического анализа (ТМА), при котором измеряется изменение линейных размеров образца под воздействием незначительной нагрузки по заданной температурной программе [2].

На начальном этапе исследований полимерных материалов методами термического анализа очень

важно выбрать оптимальные параметры проведения эксперимента (скорость нагрева, температурный диапазон, форма исследуемого образца и т. д.), при которых получаемые характеристики будут определены с наибольшей точностью.

В данной работе оценка влияния различных параметров проведения термического анализа на получаемые характеристики показана на примере многокомпонентного кремнийорганического клея К-800, изготовленного и отвержденного при температуре 25 °С в течение 48 часов по ОСТ 92-0949-2013.

Состав клея:

- продукт АДЭ-3 – отвердитель для кремнийорганических смол (35 масс.ч.);
- смола Л-20 – полиамидная низкомолекулярная смола, используемая в качестве отвердителя для эпоксидных смол (35 масс.ч.);
- смола СЭДМ-3 – эпоксикремнийорганическая модифицированная смола (100 масс.ч.);
- карбид бора (200 масс.ч.).

Методика ДСК-исследования

Динамические измерения теплового потока от образцов клея проводили на дифференциальном сканирующем калориметре с использованием методики [1]. Разрешение сигнала датчика теплового потока составляет 0,04 мкВт, предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 0,2$ °С.

ДСК-исследования проводили в воздушной среде при скоростях нагрева 10 °С/мин и 5 °С/мин в негерметичном объеме тигля (диаметр отверстия в крышке тигля составлял 0,4 мм). Температурный диапазон первого нагрева образцов составлял от 25 до 300 °С, второго последовательного нагрева – от 25 до 500 °С.

Исследовали образцы клея отвержденные непосредственно в тигле и вырезанные из заранее отвержденной заготовки.

Три образца, вырезанные из заготовки, исследовали в исходном состоянии, другие три образца – после проведения термостабилизации (ТС) при температуре 100 °С в течение 2 часов.

Методика исследования методом ТМА

Исследование теплового расширения образцов клея проводили на термомеханическом анализаторе с использованием методики [3]. Предел допускаемой погрешности измерения температуры составляет $\pm 0,25$ °С.

Термомеханический анализ проводили в воздушной среде со скоростями нагрева 3 °С/мин и 5 °С/мин в интервалах температур от 25 до 300 °С и от 25 до 500 °С, нагрузка на образец составляла 0,01 Н.

Объектом исследования являлись образцы клея К-800, вырезанные из отвержденной заготовки, в исходном состоянии и после термостабилизации (ТС).

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости величины относительного расширения образцов от температуры и времени (ТМА-кривые). На линейных участках кривых с использованием специального программного обеспечения определяли средний коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР).

Результаты ДСК-исследования

На рис. 1 приведены ДСК-кривые первого нагрева образцов клея.

На ДСК-кривых образцов клея, вырезанных из отвержденной заготовки 4–6, рис. 1, при температуре ≈ 152 °С отмечен эндотермический пик, обусловленный испарением продуктов реакции доотверждения, которая идет по механизму поликонденсации, далее с ростом температуры отмечен экзотермический эффект, который связан с началом процесса окисления клеевой композиции [4, 5].

На ДСК-кривых образцов клея, отвержденных в тигле, 1–3, рис. 1, в интервале температур от ≈ 130 °С до ≈ 200 °С в виде скачков теплового потока проявлялся ряд артефактов. При возрастании температуры выше 200 °С на образцах начинался процесс окисления, аналогичный для образцов, вырезанных из заготовки.

Причины появления артефактов на ДСК-кривых сложных клеевых композиций, отвержденных непосредственно в тигле, могут иметь самый разнообразный характер, начиная с неоднородностей или слоистости образца, включая характер поведения образца в виде отвержденной заливки в тигле. Например, нарушение адгезии со стенкой тигля, деформация тигля, влияющая на теплопередачу к датчику анализатора и т. д. [6]. Установление истинной природы появления артефактов на ДСК-кривых является достаточно сложной исследовательской задачей. На данном этапе выявленные артефакты необходимо было исключить, так как они существенно искажали результаты исследования.

Дальнейшие ДСК-исследования клеевой композиции проводили на образцах, вырезанных из отвержденной заготовки.

На рис. 2 и 3 приведены ДСК-кривые двух последовательных нагревов образцов клея К-800 в исходном состоянии (рис. 2) и после проведения ТС (рис. 3), полученные при скорости нагрева 5 °С/мин.

На ДСК-кривых первых нагревов образцов клея К-800 в исходном состоянии, рис. 2, отмечен значительный экзотермический эффект, связанный с доотверждением клеевой композиции при температуре $\approx (105–112)$ °С, далее зафиксировано испарение продуктов реакции при температуре $\approx 140–160$ °С, затем начиналось окисление клеевой композиции [5, 6].

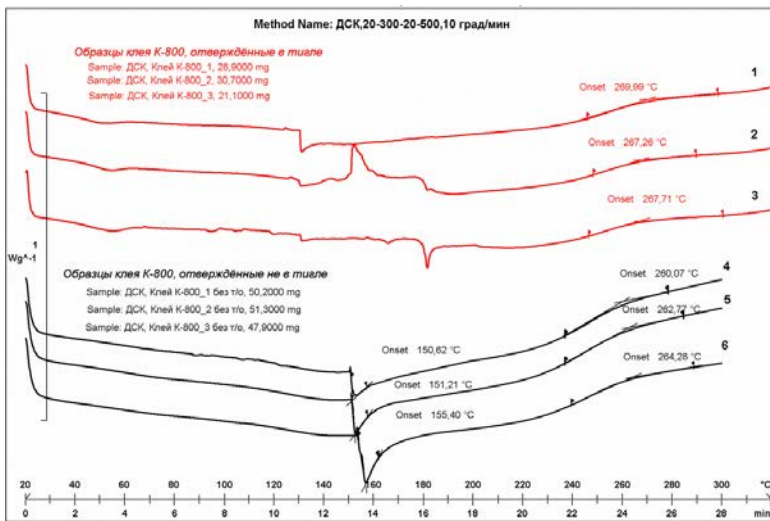


Рис. 1. ДСК-кривые первого нагрева образцов клея К-800 в исходном состоянии при скорости нагрева 10 °С/мин: 1–3 – для образцов, отвержденных в тигле, 4–6 – для образцов, вырезанных из отвержденной заготовки

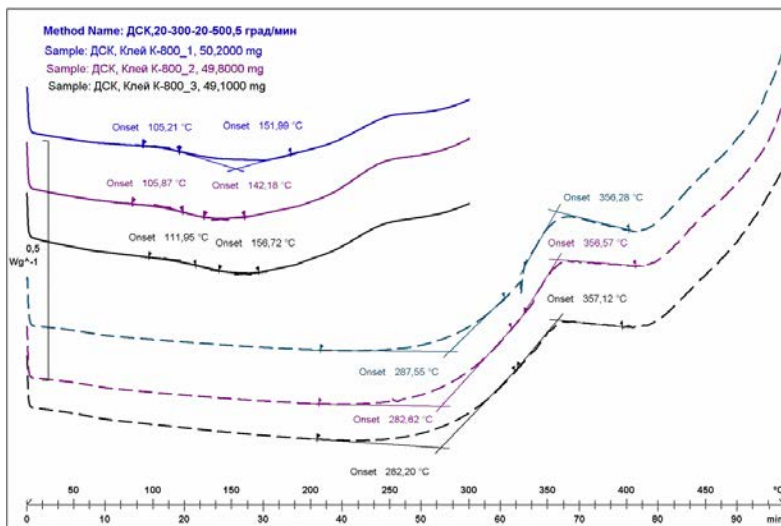


Рис. 2. ДСК-кривые образцов клея К-800 в исходном состоянии при скорости нагрева 5 °С/мин: _____ кривые первого нагрева, ___ кривые второго нагрева

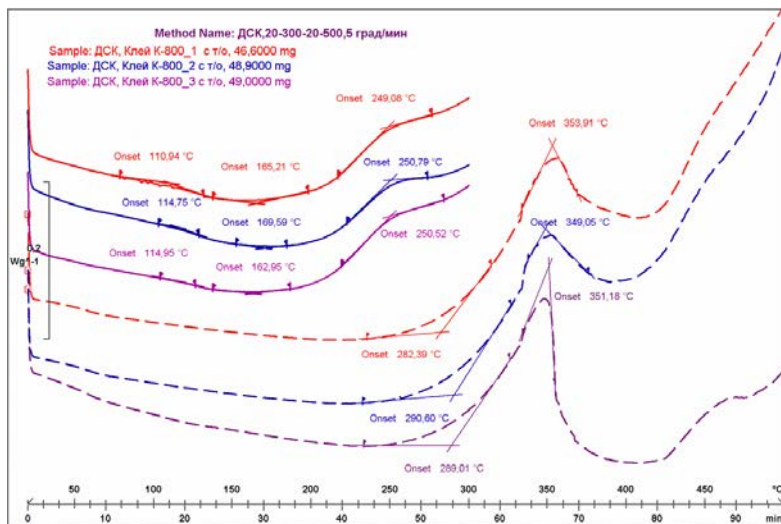


Рис. 3. ДСК-кривые образцов клея К-800 после ТС при скорости нагрева 5 °С/мин: _____ кривые первого нагрева, ___ кривые второго нагрева

При втором нагреве на ДСК-кривых образцов клея К-800 в исходном состоянии, рис. 2, зафиксирована термоокислительная деструкция клеевой композиции в интервале температур $\approx(280-360)$ °С, полное разложение клея начиналось при температуре $\approx(400$ °С – 420) °С.

На кривых первого нагрева образцов клея К-800 после ТС, рис.3, также отмечены незначительные эффекты, связанные с доотверждением клеевой композиции и испарением продуктов поликонденсации, но их тепловые эффекты существенно меньше по сравнению с образцами в исходном состоянии. Температура испарения повысилась на $\approx(10-20)$ °С.

Эффекты доотверждения клеевой композиции и испарения не обнаруживались на кривых второго нагрева образцов клея К-800 после ТС, рис. 3, что подтверждало их завершение при предыдущем нагреве [5].

При втором нагреве образцов клея К-800 после ТС температурные интервалы термоокислительной деструкции и полного разложения клеевой композиции находились на том же уровне, что и у образцов в исходном состоянии.

Проведение ТС образцов не оказало значительного влияния на результаты ДСК-исследования, кривые образцов после ТС имели тот же характер.

Результаты ТМА-исследования

На рис. 4 приведены ТМА – кривые образцов клея К-800 в исходном состоянии при скорости нагрева 3 °С/мин, которая чаще всего применяется при исследовании термического расширения полимерных материалов [7, 8].

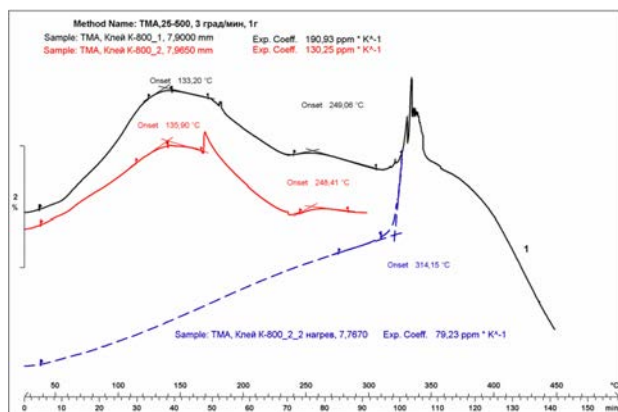


Рис. 4. ТМА – кривые образцов клея К-800 в исходном состоянии при скорости нагрева 3 °С/мин: _____ кривые первого нагрева, _ _ _ кривые второго нагрева образца № 2, 1 – нагрев образца № 1 до 500 °С

При нагреве образца № 1 до 500 °С (кривая 1, рис. 4) после достижения температуры ≈ 310 °С на ТМА-кривой наблюдались резкие скачки. Их появление обусловлено возникновением глубоких трещин на образце (рис. 5).

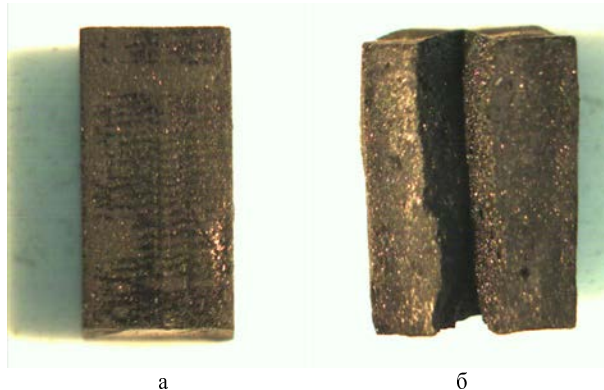


Рис. 5. Внешний вид образца № 1 клея К-800: а – в исходном состоянии; б – после воздействия температуры 500 °С

Чтобы предотвратить появление трещин на образцах, дальнейшие ТМА-исследования образцов клея К-800 проводили в температурном интервале от 25 до 300 °С.

На ТМА-кривых первого нагрева образцов клея К-800 в исходном состоянии, рис. 4, при скорости нагрева 3 °С/мин отмечено начало усадки образцов при ≈ 135 °С (усадка составила 1,2 %), что связано с процессами доотверждения клеевой композиции и испарения продуктов реакции.

ТМА-кривая второго нагрева образца № 2, рис. 4, имела близкий к линейному характер, что свидетельствовало о завершении процессов доотверждения и испарения.

На рис. 6 приведены ТМА-кривые образцов клея К-800 после ТС при скорости нагрева 3 °С/мин.

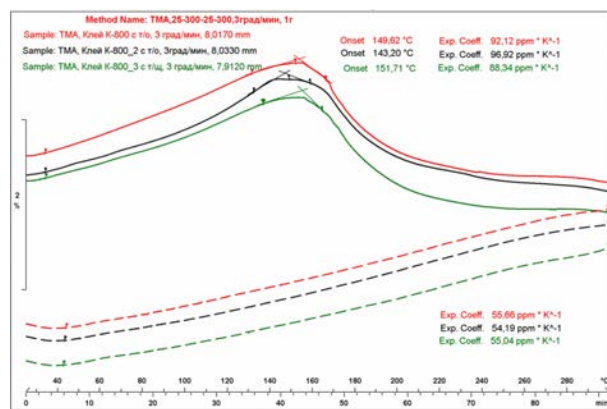


Рис. 6. ТМА-кривые образцов клея К-800 после ТС при скорости нагрева 3 °С/мин: _____ кривые первого нагрева, _ _ _ кривые второго нагрева

На кривых первого нагрева образцов клея К-800 после ТС, рис. 6, температура начала усадки повысилась, по сравнению с образцами в исходном состоянии, и составила ≈ 148 °С (усадка 1 %). Характер хода ТМА-кривых термостабилизированных образцов более ровный, по сравнению с кривыми образцов без ТС.

ТМА-кривые второго нагрева образцов клея К-800 после ТС, рис. 6, так же как и для исходного состояния, имели линейный характер, что свидетельствовало о завершении процессов доотверждения и испарения.

Для изучения влияния скорости нагрева на получаемые результаты провели ТМА-исследования образцов клея при скорости 5°С/мин.

Полученные ТМА-кривые образцов приведены на рис. 7 (исходное состояние) и рис. 8 (после проведения ТС).

На ТМА-кривых первого нагрева образцов клея К-800 в исходном состоянии, рис. 7, отмечено изменение хода кривых, образцы начинали усаживаться. Процесс усадки для образцов в исходном состоянии начинался при температуре ≈151°С (усадка составила 2%), после ТС – при ≈166°С (усадка 1%).

ТМА-кривые второго нагрева всех исследованных образцов имели линейный характер.

В таблице приведены значения среднего КЛТР исследованных образцов.

На кривых первого нагрева КЛТР определяли на линейных участках до начала усадки. На кривых

второго нагрева – в исследуемом интервале температур от 25 до 300 °С.

Значения среднего КЛТР образцов клея К-800

$$\bar{\alpha} \times 10^6, \frac{1}{^\circ\text{C}}$$

| Состояние образцов | Номер образца | Скорость нагрева | | | |
|---------------------|----------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 3 °С/мин | | 5 °С/мин | |
| | | Первый нагрев | Второй нагрев | Первый нагрев | Второй нагрев |
| Исходное состояние | 1 | 191 | - | 157 | 61,7 |
| | 2 | 130 | 79,2 | 168 | 61,0 |
| | 3 | - | - | 145 | 63,6 |
| | среднее | - | - | 157 | 62,1 |
| После проведения ТС | 1 | 92,1 | 55,7 | 111 | 60,4 |
| | 2 | 97,0 | 54,2 | 100 | 61,5 |
| | 3 | 88,3 | 55,0 | 100 | 63,7 |
| | среднее | 94,5 | 54,9 | 104 | 61,9 |

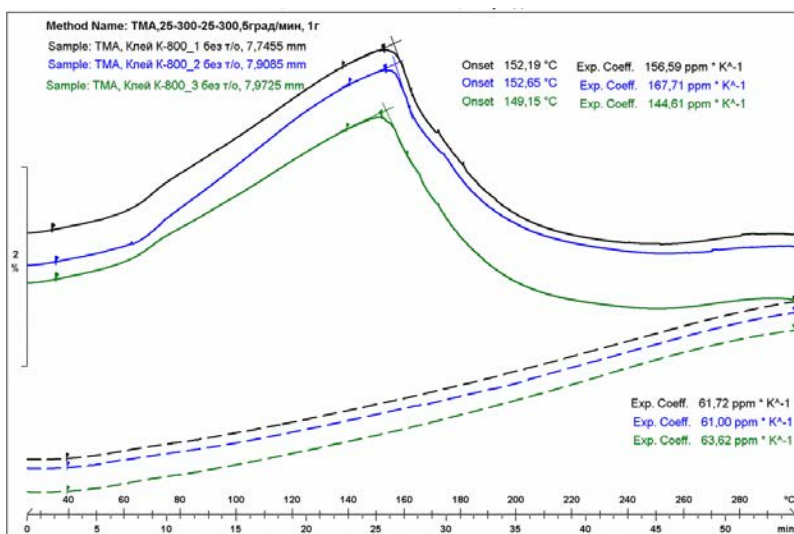


Рис. 7. ТМА-кривые образцов клея К-800 в исходном состоянии при скорости нагрева 5°С/мин: _____ кривые первого нагрева, ___ кривые второго нагрева

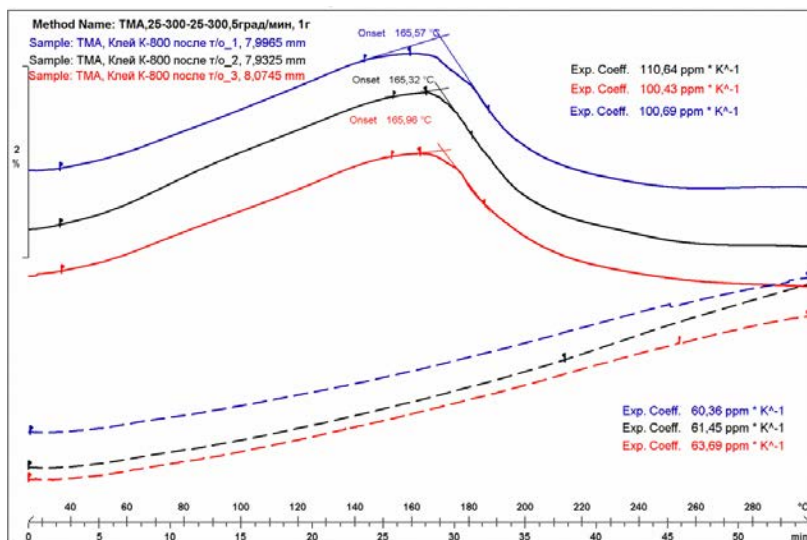


Рис. 8. ТМА-кривые образцов клея К-800 после ТС при скорости нагрева 5°С/мин: _____ кривые первого нагрева, ___ кривые второго нагрева

При первом нагреве значения КЛТР образцов, прошедших ТС, уменьшились на $\approx 30\text{--}40\%$ относительно значений, полученных для образцов в исходном состоянии. При повышении скорости нагрева значения КЛТР образцов после ТС при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ на $10\text{--}15\%$ выше значений, которые были получены при скорости $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Выводы

Анализируя полученные результаты ДСК- и ТМА-исследований клея К-800, можно отметить следующее:

– снижение скорости нагрева с 10 до $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ при ДСК-исследовании улучшило разрешение сигнала по температуре, что позволило зафиксировать на кривой ДСК незначительный пик доотверждения, эндотермический пик стал более широким, температура испарения продуктов реакции осталась примерно на том же уровне, температура начала термоокислительной деструкции незначительно снизилась с 260 до $250\text{ }^\circ\text{C}$;

– ТС образцов при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов привела к повышению температуры испарения продуктов реакции в среднем на $7\text{--}10\%$ как при ДСК-, так и при ТМА-исследованиях, что связано с их частичным испарением в ходе ТС;

– ТС образцов клея способствовала снижению значений КЛТР при первом нагреве на $30\text{--}50\%$, при втором нагреве значения среднего КЛТР остались на том же уровне;

– увеличение скорости нагрева с 3 до $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ при ТМА-исследовании не вызвало существенных изменений результатов, но при этом позволило сократить время проведения исследования.

Таким образом, на основании полученных результатов установлено, что исследование клеевой композиции К-800 методами ДСК и ТМА целесообразно проводить на образцах, вырезанных из отвер-

жденных заготовок. Образцы должны быть термостабилизированы. Оптимальная скорость нагрева – $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Одинаковая скорость нагрева при двух видах исследования позволяет проводить сопоставление получаемых результатов.

На примере исследований свойств клеевой композиции К-800 предложена методика выбора оптимальных параметров термического анализа. Такие параметры позволяют наиболее полно характеризовать физико-химические процессы, происходящие в материале под воздействием температуры и могут быть использованы при изучении свойств других клеевых композиций и в целом реактопластов.

Список литературы

1. ГОСТ 55134-2012-2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. М.: Стандартинформ, 2014.
2. ГОСТ 32618.1-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 1. Общие принципы. М.: Стандартинформ, 2014.
3. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. М.: Стандартинформ, 2014.
4. Usercom magazine Mettler Toledo выпуск № 21 1/2006. С. 1–4.
5. Берштейн В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / Берштейн В. А., Егоров В. М. Л.: Химия, 1990. С. 248.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. С. 536.
7. Аскадский А. А. Лекции по физико-химии полимеров. М.: Физический факультет МГУ, 2001. С. 224.
8. Usercom magazine Mettler Toledo выпуск № 22 1/2007. С. 1–4.