

ОПТИМИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВАНИИ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ

*Кожевникова Юлия Михайловна, Толмачёва Ирина Гавриловна,
Капустина Полина Вадимовна, Белоброва Ирина Андреевна,
Борисов Виктор Николаевич (bvn@vniitf.ru), Исхужин Ринат Робертович*

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

В данной работе показана оптимизация температурно-временных режимов изготовления углепластиков толщиной до 3 мм, гарантирующих полное отверждение связующих входящих в их состав. Выбор температурно-временных режимов проводили на основании результатов обработки экспериментальных данных, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, углепластики, отверждение, энергия активации, температурно-временной режим.

OPTIMIZATION OF TEMPERATURE-TIME MODES FOR FABRICATION OF CARBON COMPOSITE MATERIALS BASED ON CALCULATIONS OF KINETIC PARAMETERS FOR BINDER CURING PROCESS

*Kozhevnikova Iulia Michaylovna, Tolmacheva Irina Gavriilovna,
Kapistina Polina Vadimovna, Belobrova Irina Andreevna,
Borisov Viktor Nikolaevich (bvn@vniitf.ru), Iskhuzhin Rinat Robertovich*

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

The work demonstrates the optimization of temperature-time modes to fabricate carbon composite materials with a thickness up to 3 mm which assure the full and complete curing of the binders contained in such materials. The temperature-time modes were selected based on the experimental data obtained through differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: differential scanning calorimetry, carbon composite materials, curing, activation energy, temperature-time mode.

Введение

В настоящее время при производстве деталей широкое применение получили такие полимерные композиционные материалы (ПКМ), как углепластики. В связи с этим появилась необходимость решения множества различных научно-технических задач, среди которых важное место занимает выбор оптимального температурно-временного режима отверждения связующего, являющегося матрицей углепластика.

При изготовлении углепластиков возможны такие негативные явления, как перегрев внутренних

слоев ПКМ, деструкция связующего, неравномерность отверждения связующего по поперечному сечению углепластика, что в итоге приводит к снижению физико-механических характеристик материала. Также одним из критериев успешного подбора температурно-временного режима обработки ПКМ является достижение максимальной степени конверсии при минимальной продолжительности технологического процесса [1, 2].

Для подбора оптимального температурно-временного режима изготовления углепластиков на начальном этапе рассчитывали кинетические параметры реакции отверждения эпоксидных связующих

ЭПС-И-102, ЭПС-И-108 и ЭПС-П-201. Основанием для расчетов служили результаты обработки экспериментальных данных, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [1, 3–7].

Исследование процессов отверждения эпоксидных связующих проводили методом ДСК при трёх скоростях нагрева. Используя полученные экспериментальные данные, рассчитали кинетические параметры реакций отверждения: энергию активации (E) и константу скорости процесса (K), на основании которых предложили температурно-временные режимы изготовления тонкостенных углепластиков.

Степень отверждения связующих в полученных по подобранным режимам углепластиках определяли также методом ДСК [8, 9].

Исследуемые связующие ЭПС-И-102, ЭПС-И-108 (ТУ 2225-056-17411121-2011) и ЭПС-П-201 (ТУ 2257-056-17411121-2015) представляют собой композиции модифицированных эпоксидных смол с активными разбавителями аминных (ЭПС-И-102, ЭПС-И-108) и ангидридо-аминных (ЭПС-П-201) отвердителей.

Методика исследования

Исследование процесса отверждения связующих при разных скоростях нагрева проводили на дифференциальном сканирующем калориметре с использованием подходов, изложенных в стандартизованных методиках [10, 11]. Разрешение сигнала датчика теплового потока – 0,04 мкВт, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 0,2$ °С.

Эксперименты проводили в воздушной среде при трех скоростях нагрева 2,5; 5 и 10 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 230 °С; образцы связующих помещали в закрытые алюминиевые тигли (объём тиглей не герметичный).

Температурные интервалы исследования выбирали таким образом, чтобы в заданных условиях эксперимента процесс отверждения был полностью завершён.

В результате динамических измерений разности тепловых потоков, подводимых к тиглю с образцом и эталонному тиглю, были получены зависимости мощности теплового потока, нормализованного по массе, от температуры и времени (далее по тексту – кривые ДСК).

Анализируя полученные кривые ДСК определяли характеристические параметры реакций отверждения и доотверждения [10]:

- T_m , °С – температура пика реакции отверждения;
- ΔH_1 , Дж/г – энтальпия реакции отверждения;
- α , % – степень превращения (отверждения);
- ΔH_2 , Дж/г – энтальпия реакции доотверждения.

Графики зависимости степени отверждения (превращения) связующих от температуры строили при каждой скорости нагрева и определяли темпера-

туры, при которых α достигала значения 0,02 и далее с шагом 0,02 [11].

Для получения кинетических параметров – энергии активации (E) и константы процесса (K) [11] обработку результатов для каждой скорости нагрева проводили по формуле (1):

$$\ln \frac{v_n \alpha_i}{RT_i^2} = \ln \frac{K_0}{E} - \frac{E}{RT_i}, \quad (1)$$

где v_n – скорость нагрева, К/мин; α_i – степень превращения; T_i – температура, соответствующая каждой степени превращения, К; K_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, мин⁻¹; E – коэффициент, характеризующий зависимость скорости изменения степени превращения от температуры, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль·К.

Методом наименьших квадратов определяли коэффициенты $\ln \frac{K_0}{E}$ и $\frac{E}{R}$ линейного уравнения (1).

Далее по значениям коэффициентов вычисляли K_0 и E .

Константу процесса определяли по формуле (2):

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT_i}}, \quad (2)$$

где T_i – заданная температура, К.

Время достижения заданного значения степени превращения при заданной температуре T_i вычисляли по формуле (3):

$$\tau_i = \frac{\alpha_i}{K}, \quad (3)$$

где α_i – заданная степень превращения.

Проверку рассчитанных кинетических параметров осуществляли следующим образом: проводили отверждение свежеприготовленного связующего в изотермическом режиме при заданной температуре в течение времени, необходимого для протекания реакции на 50 % степени превращения. Затем проводили динамический нагрев в диапазоне температур от 25 до 230 °С со скоростью 10 °С/мин.

Площадь пика реакции доотверждения связующего после изотермической выдержки сравнивали с площадью пика реакции отверждения непрореагировавшего образца, полученной при тех же условиях нагрева. Если площадь пика доотверждения составляла примерно половину от аналогичного показателя для непрореагировавшего образца, кинетические параметры считались подтвержденными для исследуемого диапазона температур [12].

Также для проверки выбранного режима отверждения связующих проводили ДСК-исследование образцов углепластика, изготовленных с учетом рассчитанных кинетических параметров, и определяли степень отверждения связующих в углепластике.

Температуру стеклования связующих в образцах углепластика (T_g) определяли с использованием ПО по средней точке (Midpoint) на ступени ДСК-кривой.

Результаты исследования

На рис. 1–3 приведены ДСК-кривые динамических нагревов неотвержденных связующих в диапазоне температур от 25 до 230 °С со скоростями 2,5; 5 и 10 °С/мин.

На кривых ДСК образцов связующих отмечены экзотермические пики, характеризующие процесс отверждения связующих [13]. Тепловой эффект реакции отверждения рассчитывали методом интегрирования области под экзотермическим пиком с использованием ПО (см. табл. 1).

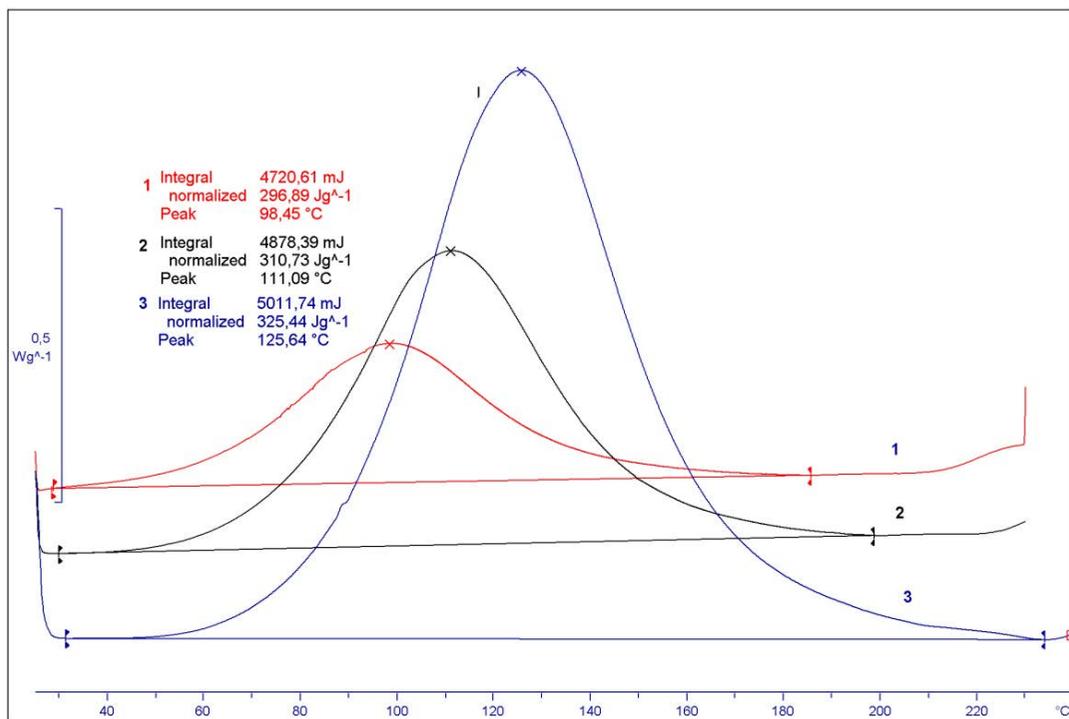


Рис. 1. Кривые ДСК отверждения связующего ЭПС-И-102: 1 – со скоростью 2,5 °С/мин, 2 – со скоростью 5 °С/мин, 3 – со скоростью 10 °С/мин

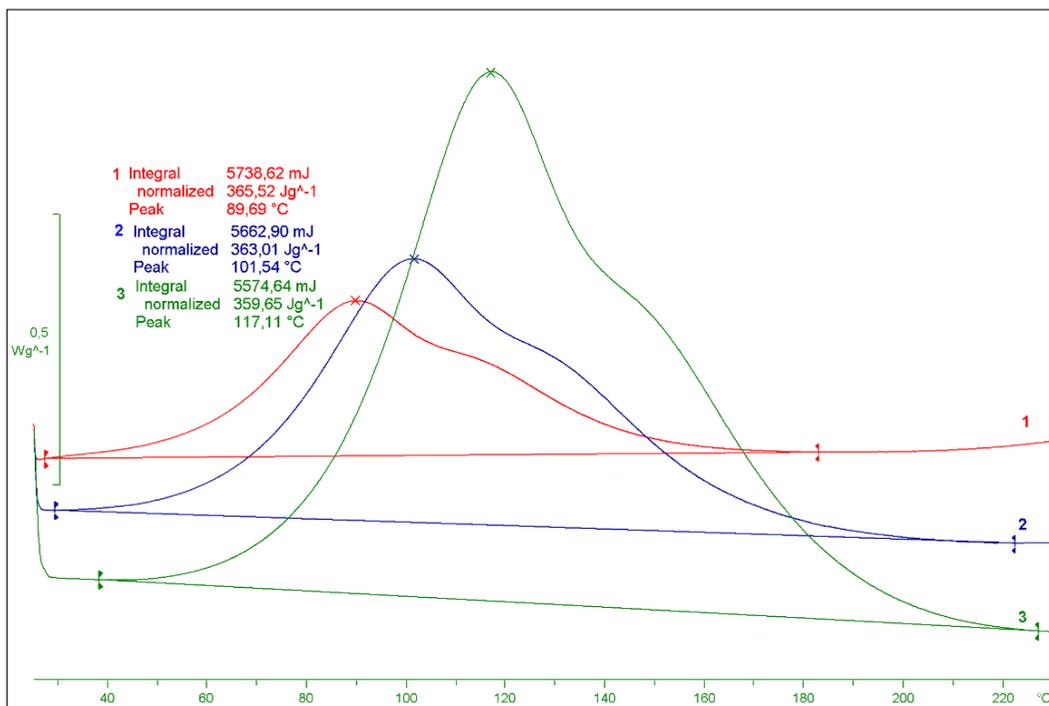


Рис. 2. Кривые ДСК отверждения связующего ЭПС-И-108: 1 – со скоростью 2,5 °С/мин, 2 – со скоростью 5 °С/мин, 3 – со скоростью 10 °С/мин

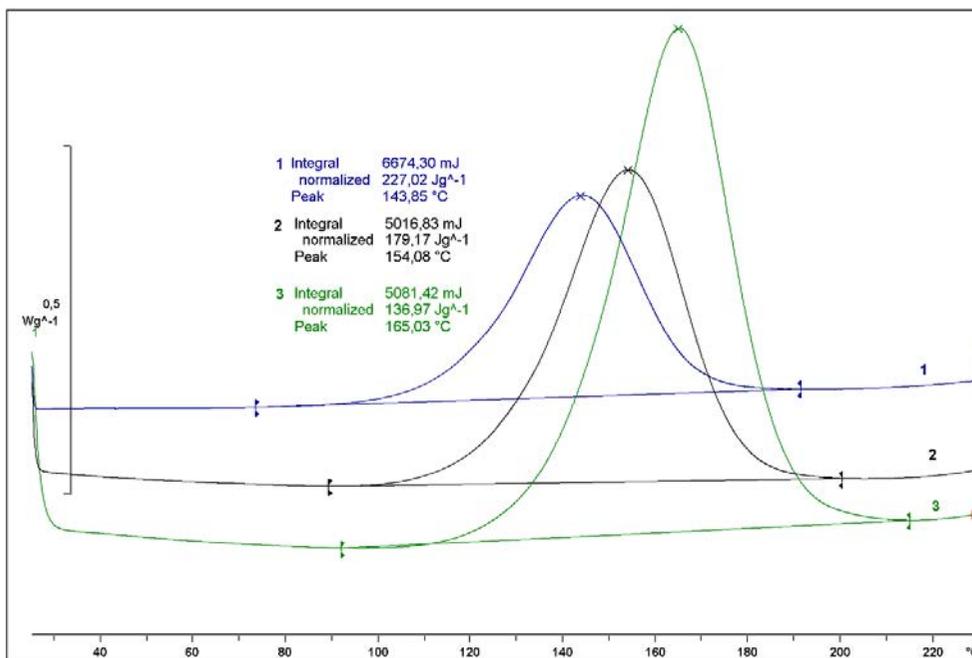


Рис. 3. Кривые ДСК отверждения связующего ЭПС-П-201: 1 – со скоростью 2,5 °С/мин, 2 – со скоростью 5 °С/мин, 3 – со скоростью 10 °С/мин

Таблица 1

Характеристические параметры реакций отверждения связующих ЭПС-И-102, ЭПС-И-108 и ЭПС-П-201

Параметр	ЭПС-И-102			ЭПС-И-108			ЭПС-П-201		
	Скорость нагрева, °С/мин			Скорость нагрева, °С/мин			Скорость нагрева, °С/мин		
	2,5	5	10	2,5	5	10	2,5	5	10
T_m , °С	98,5	111	126	89,7	102	117	144	155	165
ΔH_1 , Дж/г	297	311	325	366	363	360	227	179	137

При увеличении скорости нагрева значения температур максимумов пиков смещались в сторону более высоких температур, что обусловлено кинетикой реакций отверждения [14, 15].

На рис. 4–6 приведены графики зависимости степени превращения связующих при отверждении от температуры.

С использованием данных, приведенных на рис. 4–6, по формулам (1-3) рассчитаны значения энергии активации (E) и времени выдержки (τ) при определённой температуре для каждого связующего.

Рассчитанные значения времени отверждения при различных температурах наиболее достоверны для тонкостенных (1–2 мм) изделий. При формовании изделий большей толщины будет присутствовать эффект саморазогрева и реакция будет проходить при более высокой температуре, чем установлена по режиму, соответственно реальное время отверждения должно быть уменьшено [5].

Для проверки правильности результатов расчетов проводили контролируемое отверждение в изо-

термическом режиме в течение рассчитанного времени при заданной температуре до достижения степени превращения 50 %.

Затем совершали динамические нагревы образцов с регистрацией пиков доотверждения, по которыми определяли степени отверждения связующих в ходе изотермической выдержки и характеристические параметры реакций доотверждения (см. табл. 2).

Таблица 2

Характеристические параметры реакций до отверждения связующих ЭПС-И-102, ЭПС-И-108 и ЭПС-П-201

Параметр	ЭПС-И-102	ЭПС-И-108	ЭПС-П-201
T_m , °С	127	137	162
ΔH_2 , Дж/г	155	190	75,6
α , %	52	47,2	45

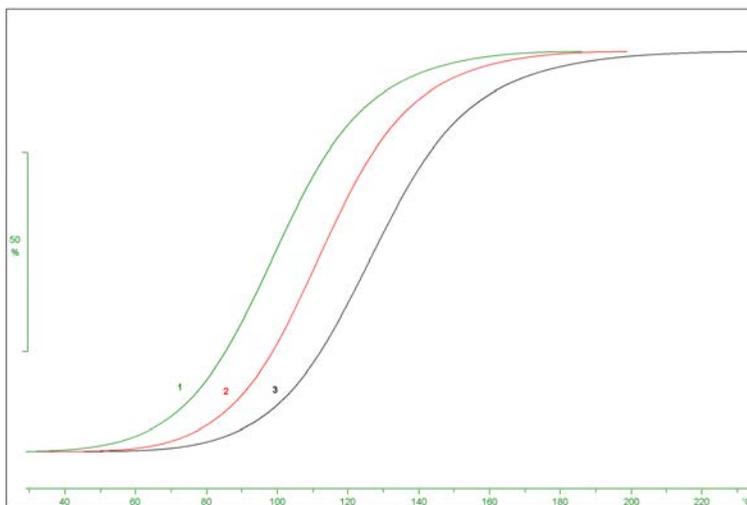


Рис. 4. Графики степени превращения связующего ЭПС-И-102 при отверждении: 1 – со скоростью 2,5 °С/мин, 2 – со скоростью 5 °С/мин, 3 – со скоростью 10 °С/мин

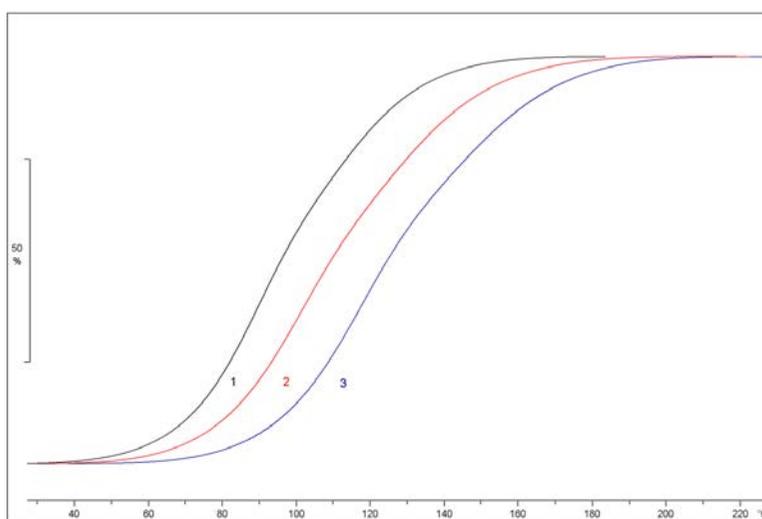


Рис. 5. Графики степени превращения связующего ЭПС-И-108 при отверждении: 1 – со скоростью 2,5 °С/мин, 2 – со скоростью 5 °С/мин, 3 – со скоростью 10 °С/мин

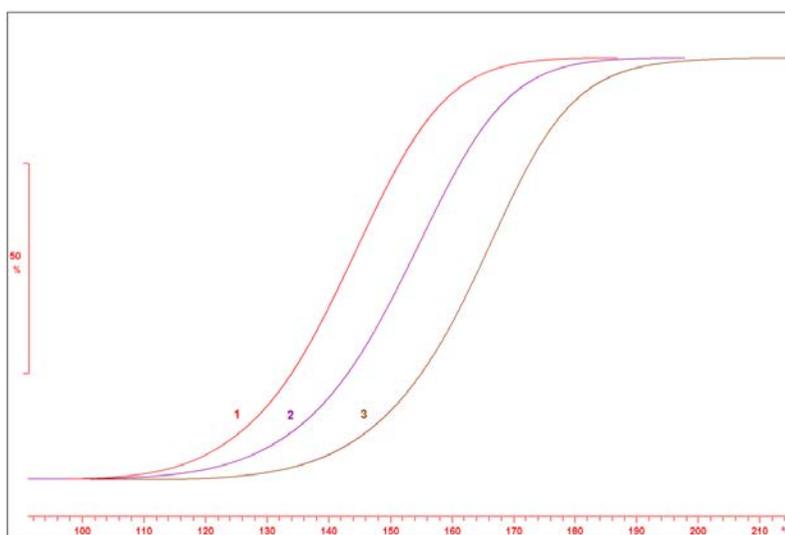


Рис. 6. Графики степени превращения связующего ЭПС-П-201 при отверждении: 1 – со скоростью 2,5 °С/мин, 2 – со скоростью 5 °С/мин, 3 – со скоростью 10 °С/мин

Степень отверждения связующих в ходе изотермической выдержки составила $\approx 50\%$, таким образом, кинетика реакций подтверждается для исследуемого диапазона температур.

На рис. 7–9 показаны кривые ДСК отверждения непрореагировавших связующих и двух последова-

тельных нагревов образцов углепластиков со связующими, отвержденными с учетом рассчитанных кинетических параметров на $\approx 100\%$ (кривые второго нагрева образцов углепластика показаны пунктирными линиями).

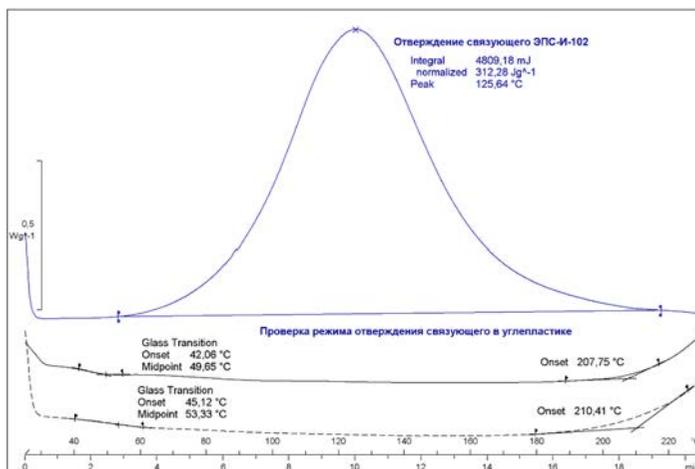


Рис. 7. Кривые ДСК отверждения связующего ЭПС-И-102 и двух последовательных нагревов образцов углепластика: _____ - кривые первого нагрева, - - - - кривые второго нагрева

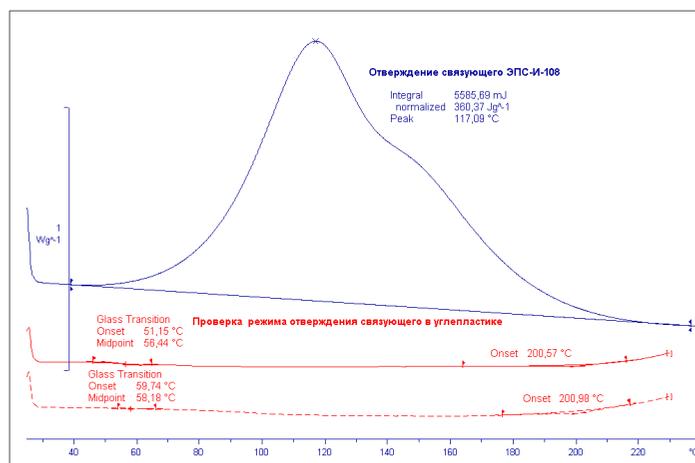


Рис. 8. Кривые ДСК отверждения связующего ЭПС-И-108 и двух последовательных нагревов образцов углепластика: _____ - кривые первого нагрева, - - - - кривые второго нагрева

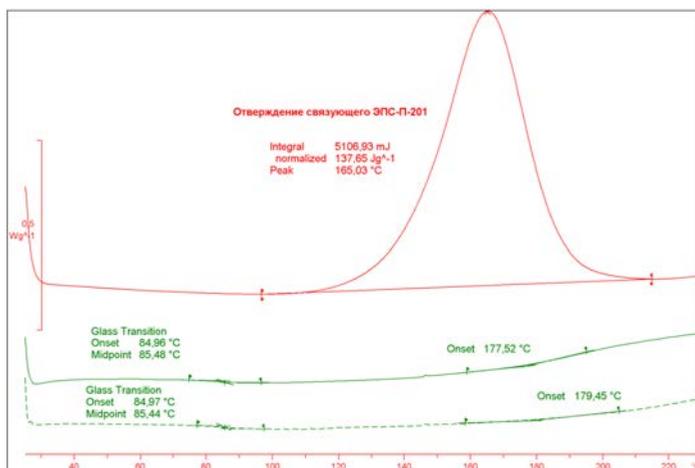


Рис. 9. Кривые ДСК отверждения связующего ЭПС-П-201 и двух последовательных нагревов образцов углепластика: _____ - кривые первого нагрева, - - - - кривые второго нагрева

На кривых ДСК образцов углепластиков отсутствуют экзотермические эффекты, характеризующие реакцию доотверждения, что говорит о полном отверждении связующих в углепластиках во время их прессования [13].

В виде ступеней на кривых ДСК отмечен процесс стеклования связующих (см. табл. 3) [13].

Температуры стеклования связующих в образцах углепластиков приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температуры стеклования

Вид связующего	Температура стеклования, °С	
	1-ый нагрев	2-ой нагрев
ЭПС-И-102	50	53
ЭПС-И-108	56	58
ЭПС-П-201	85	85

Наибольшая температура стеклования – 85 °С – отмечена у образца углепластика со связующим ЭПС-П-201, у образцов углепластика со связующими ЭПС-И-102 и ЭПС-И-108 температура стеклования имела близкие значения и составила 50 и 56 °С соответственно.

Проведение второго нагрева не повлияло на результаты ДСК-исследования, температуры стеклования остались на том же уровне.

Заключение

1. Температурно-временной режим отверждения связующих в составе углепластиков необходимо выбирать таким образом, чтобы достичь максимальной степени отверждения при минимальной продолжительности выдержки и не допустить термической деструкции связующих.

2. Основываясь на рассчитанных кинетических параметрах реакций, были выбраны температурно-временные режимы отверждения связующих в углепластиках, позволяющие сократить продолжительность технологического процесса отверждения более чем на 70 %.

3. Проверка выбранных режимов отверждения связующих в образцах углепластика, изготовленных с учётом рассчитанных кинетических параметров, показала, что степень отверждения связующих составила 100 %.

4. Рекомендовано проводить дальнейшую отработку технологии изготовления углепластиков для получения требуемых свойств материала с учетом подобранных температурно-временных параметров.

Список литературы

1. Павловский К. А., Ямщикова Г. А., Гуняева А. Г., Ульянов М. Ю. Разработка связующего, не поддерживающего горение углепластика, для изготовления толстостенных изделий из ПКМ методом прессового формования // Труды ВИАМ. 2016. № 4. С. 64–75.

2. Кисельков Д. М., Слободинюк А. И. Оптимизация режима отверждения теплостойкого связующего для ПКМ // Вестник ПНИПУ 2017. № 3. С. 91–100.

3. Антюфеева Н. В., Алексашин В. М., Железина Г. Ф., Столянков Ю. В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 3. С. 18–27.

4. Мараховский П. С., Баринюк Д. Я., Алексашин В. М. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование теплопереноса при формовании толстостенной плиты углепластика // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 2. С. 16–21.

5. Хабенко А. В., Иванова С. М., Лисаченко Н. Г. Определение кинетических характеристик реакции отверждения эпоксидного связующего и препрегов на его основе по данным ДСК // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 3. С. 23–28.

6. Сатдинов Р. А., Вешкин Е. А., Постонов В. И., Савин С. П., Куликов В. В. Конструктивно-технологическое совершенствование в создании пространственно-сложных конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2016. № 9. С. 68–77.

7. Бабин А. Н., Петрова А. П. Методы испытаний и исследований основных свойств полимерных связующих для конструкционных ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 3. С. 2–9.

8. Чэнь Янян Методы контроля степени отверждения полимерных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 10. С. 77–79.

9. Бессонов И. В., Копицин М. Н., Кирейнов А. В., Карлова П. В., Скидченко В. Ю. Оценка степени отверждения полимерных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 9. С. 15–18.

10. ГОСТ Р 56755-2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения. М.: Стандартинформ, 2016.

11. ГОСТ 9.715-86. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры. М.: Издательство стандартов, 1987.

12. ГОСТ Р 57985-2017. Композиты полимерные. Определение констант кинетического уравнения Аррениуса термически нестабильных материалов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и метода Флинна – Уолла – Озава. М.: Стандартинформ, 2018.

13. Берштейн В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

14. Ярославцев А. Б. Основы физической химии. М.: Научный мир, 2000.

15. Стромберг А. Г. Семченко Д. П. Физическая химия. М. Высшая школа, 2003.