

**Моделирование процесса отверждения ПКМ
на основе данных термического анализа и рассчитанных кинетических параметров**
**Modeling the curing process of polymer composite materials
on the basis of the thermal analysis and the calculated kinetic parameters**

Н.В. АНТЮФЕЕВА, В.А. БОЛЬШАКОВ

N.V. ANTYUFEEVA, V.A. BOLSHAKOV

ФГУП «ВИАМ», Москва, Россия

Federal State Unitary Enterprise "VIAM", Moscow, Russia

ant2361@mail.ru

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост объёма применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники. Также появляется необходимость в прогнозировании их свойств на ранних этапах производства, оптимизации процессов изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ), главным образом температурных режимов формования изделий из ПКМ. Необходима оптимизация режимов под существующие типы полимерных матриц (связующих) и анализ процессов, происходящих при изготовлении изделий из ПКМ.

В статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований, выполненных в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г», комплексного научного направления №2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль».

Ключевые слова: термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики

For a number of years, the use of polymer composite materials (PCMs) in aerospace applications has been steadily growing. There is also a need to predict their properties at the early stages of production, and to optimize the manufacturing processes of polymer composite materials (PCM), primarily the temperature regime for molding PCM-based products. It is necessary to optimize the processing conditions for the existing types of polymer matrices (binders) and to analyze the processes occurring during the manufacture of PCM-based products.

The article presents the results of experimental and computational studies carried out within the framework of the implementation of the "Strategic Directions for the Development of Materials and Their Processing Technologies for the Period up to 2030", comprehensive scientific direction No. 2 "Fundamental-oriented research, qualification of materials, non-destructive testing".

Keywords: thermal analysis, polymer composites, prepregs, methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-37-40

Введение

В настоящее время при создании сложной современной техники выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов [1–3]. В авиационной промышленности основными критериями качества готовой продукции традиционно служат показатели эксплуатационных свойств материалов [4–6]. Совершенствование и широкое распространение современного термоаналитического оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, позволяет определять время гелеобразования, реакционную способность связующего в препреге, степень отверждения, температуру (или температурный интервал) стеклования полимерной матрицы [7–8].

Современное оборудование, оснащённое мощными вычислительными средствами, обеспечивает автоматизированное управление нагревом измерительных ячеек экспериментального оборудования 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 [9–12]. Разработанные программистами фирмы NETZSCH (Германия) программные средства Peak Separation и Kinetics v. 3.1 для анализа кинетических результатов ДСК, определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) позволяют смоделировать процесс отверждения связующего в пластике, определить степень его отверждения. При формовании изделий из термоактивных полуфабрикатов прессовым или автоклавным мето-

дом серьёзное значение придаётся выбору момента приложения давления. Преждевременная подача давления может привести к чрезмерному отжиму связующего из формуемого полуфабриката и снижению качества склейки слоёв в готовом изделии [13]. Запоздывание с приложением давления приводит к недопрессовке и снижению плотности материала в готовом изделии. Поэтому важной технологической характеристикой связующего в термоактивных полуфабрикатах является точка (время) гелеобразования. Этот показатель является ориентиром для технологов, обеспечивающим гарантированное качество при формовании изделия. Вместе с тем, в условиях сложного многоступенчатого технологического цикла, при чередовании динамического нагревания с изотермическими выдержками этот момент трудно определить [14–19].

Наряду с контролем качества требуется оценивать технологические параметры изготовления конструкции. Целью данной работы является моделирование режима отверждения ПКМ с использованием методов термического анализа и оценка полученных свойств.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны образцы пластиков на основе стеклянного (ВПС-31) и гибридного (ВКГ-5) наполнителей и эпоксидного термоактивного связующего ВСП-3М.

Были проведены экспериментальные исследования препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева: 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин на приборе DSC 1 швейцарской фирмы METTLER TOLEDO. По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСП-1212 в образцах препрегов для углепластиков методом ДСК были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и

типы реакций элементарных стадий. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E_a (кДж/моль), значения порядка реакции n и показатели автоускорения.

Время гелеобразования определяли по скорости роста модуля упругости на приборе TMA/SDTA 840^e швейцарской фирмы METTLER TOLEDO в изотермическом режиме при 130°C.

Испытания отвержденных образцов на статический изгиб проводили по ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010). Скорость испытания 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Построены обобщенные кинетические модели реакций, протекающих при отверждении связующего ВСП-3М. Подтверждена адекватность выбранных кинетических моделей. Для получения набора кинетических данных образцы препрегов нагревали со скоростями 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин. Первичную обработку результатов ДСК проводили в программе STARe V. 14 фирмы METTLER TOLEDO. 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 v. 3.1. Корреляция расчетных и экспериментальных данных составила более 99%. Подбор расчетной модели осуществляли методом нелинейной регрессии.

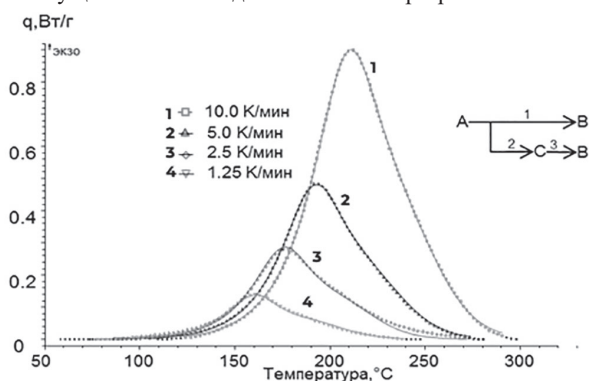


Рис. 1. Кривые ДСК реакции отверждения связующего в препреге на основе связующего ВСП-3М и гибридного наполнителя при нагреве со скоростями 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин: эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия).

Время гелеобразования связующего в препрегах определяли методом TMA на приборе TMA/SDTA 840^e швейцарской фирмы METTLER TOLEDO при температуре 130°C в воздушной среде. Как видно из рис. 2, время гелеобразования связующего в препрегах практически одинаковое и составляет 26–27 минут.

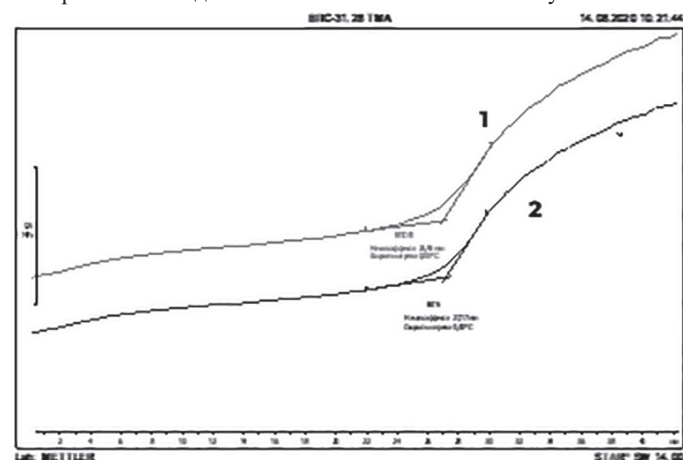


Рис. 2. Кривые TMA. Определение времени гелеобразования связующего в препреге ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

Был изучен процесс отверждения связующего ВСП-3М в препрегах ВПС-31 и ВКГ-5. Исследование проводили методом ДСК на приборе DSC1 швейцарской фирмы METTLER TOLEDO при скорости нагрева 10°C/мин в воздушной среде.

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСП-3М в образцах препрегов углепластиков

на их основе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) для каждого связующего были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций элементарных стадий. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E (кДж/моль), значения порядка реакции n .

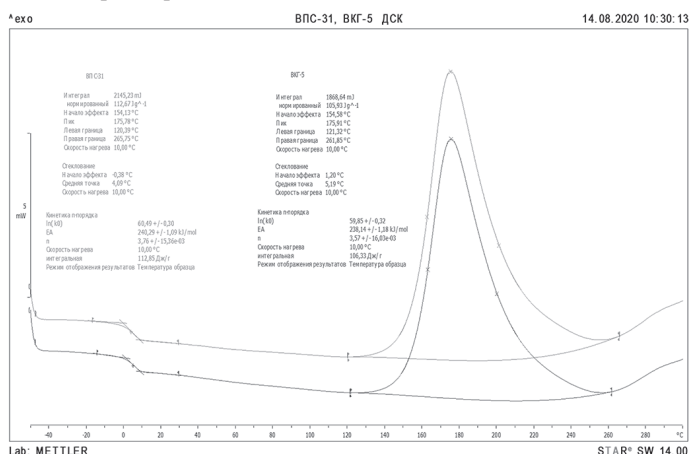


Рис. 3. Термограмма ДСК. Определение реакционной способности связующего в препрегах ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

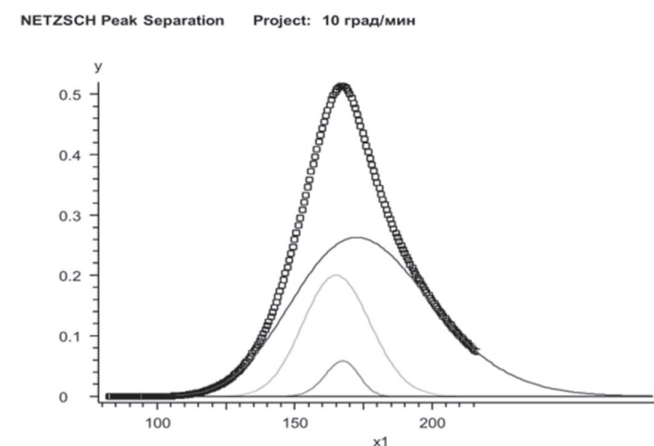


Рис. 4. Расчётные зависимости для элементарных стадий отверждения связующего ВСП-3М в препреге.

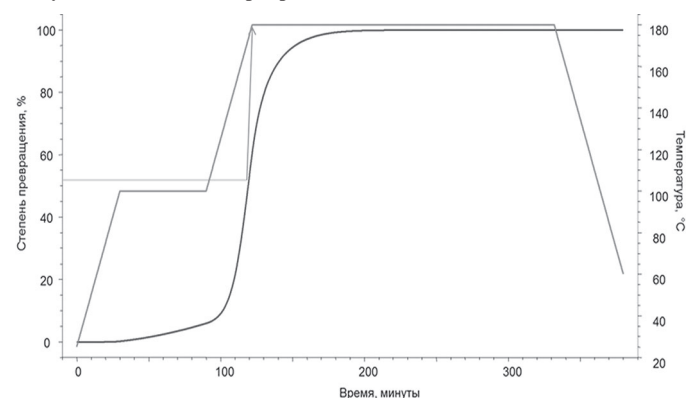


Рис. 5. Расчётная диаграмма температурно-временной зависимости степени превращения в условиях заданного технологического цикла. Стрелкой обозначена точка гелеобразования.

На основе полученных кинетических данных смоделирован режим отверждения и определено время подачи давления при формировании пластика.

Смоделированный режим отверждения был отработан на технологическом оборудовании. Была определена температура стеклования изготовленных по этому режиму образцов стеклопластика и стеклоуглепластика. Исследования проводили методом ДМА на динамическом механическом анализаторе ДМА 861^e в диапазоне температур от 25°C до 250°C со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной среде. Как видно из термограммы (рис. 6), температура стеклования матрицы в образцах составляет 189, 185°C.

Таблица 1. Рассчитанные кинетические параметры процесса отверждения препрегов ВПС-31 и ВКГ-5.

Препрег	Кинетическая модель элементарной стадии	Кинетические параметры реакции отверждения								
		1-я стадия			2-я стадия			3-я стадия		
		E_1 , кДж/моль	$\log(K_0)_1$	n_1	E_2 , кДж/моль	$\log(K_0)_2$	n_2	E_3 , кДж/моль	$\log(K_0)_3$	n_3
ВПС-31	Реакция n-го порядка с автокатализом	95,21	14,23	1,1	65,16	6,49	1,04	7,15	10,51	1,85
ВКГ-5	Реакция n-го порядка с автокатализом	98,22	12,46	0,99	63,13	6,47	1,03	7,90	10,74	2,02

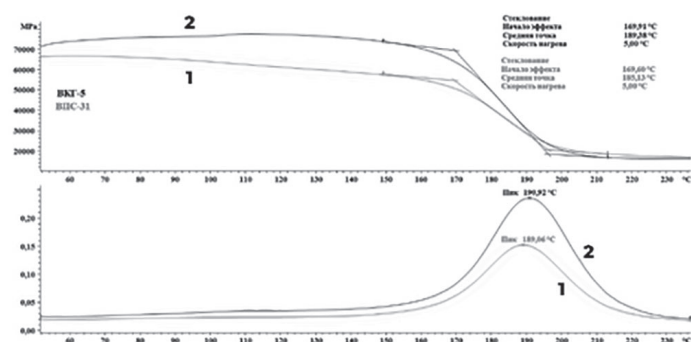


Рис. 6. Термограмма ДМА. Изменение динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь образцов стеклопластика и стеклоуглепластика от температуры: ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

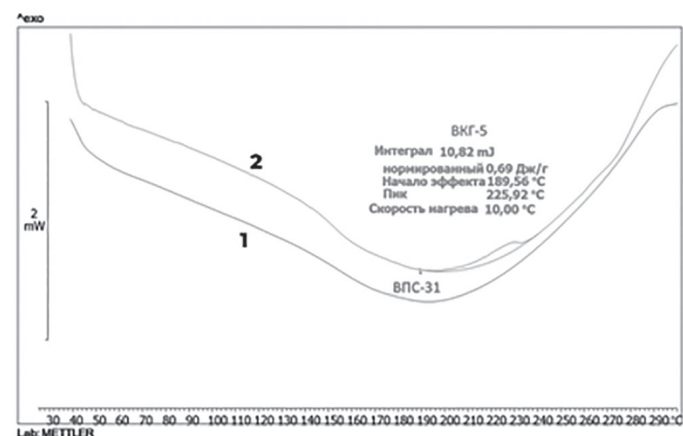


Рис. 7. Термограмма ДСК. Изменение динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь образцов стеклопластика и стеклоуглепластика от температуры: ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

Также была определена степень отверждения полимерной матрицы в пластиках. Исследование проводили методом ДСК на приборе DSC1 швейцарской фирмы METTLER TOLEDO при скорости нагрева 10 °C/мин в воздушной среде. Как видно из термограммы ДСК (рис. 7), пластики полностью доотверждены, степень доотверждения выше 97%.

Таблица 2. Результаты испытаний на изгиб образцов из одностороннего препрега для изготовления стеклоуглепластика ВПС-31 (схема укладки армирующего наполнителя [0]₁₀).

№ п/п	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Изгибающее напряжение* σ_f , МПа
1	2,18	25,16	1590
2	2,18	24,97	1580
3	2,20	25,15	1590
4	2,18	25,15	1580
5	2,24	25,08	1580

* при прогибе, равном 1,5 толщины образца

Таблица 3. Результаты испытаний на изгиб образцов из стеклоуглепластика на основе препрега ВСП-3М/гибридный наполнитель.

№ п/п	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Напряжение при разрушении $\sigma_{\text{в}}$, МПа
1	2,12	9,86	1310
2	2,13	9,86	1280
3	2,12	9,95	1170
4	2,12	9,94	1400
5	2,11	9,93	1230
6	2,14	9,94	1310

Были определены физико-механические свойства стеклопластика ВПС-31 и гибридного пластика ВКГ-5. Результаты испытаний приведены в табл. 2 и 3.

Заключение

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСП-3М в образцах препрегов стеклопластика и стеклоуглепластика методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций элементарных стадий. С использованием программы Kinetics-3.1 смоделированы процессы отверждения пластиков, спрогнозировано время гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла. По смоделированному режиму были изготовлены материалы, определены их технологические свойства: модуль упругости, степень отверждения, а также физико-механические свойства.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. //Авиационные материалы и технологии. 2012. №9. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. N S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
5. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука. 2015. С. 275–285.
6. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
7. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панин Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расправных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. С.37–42.
8. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. 2016. №1. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
9. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов. // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. 2018. N 2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 13.08.2020 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
10. Алексашин В.М., Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Войнов С.И. Влияние экспериментальных условий и способов обработки результатов ДТА и ДСК на надежность кинетических расчетов параметров процессов отверждения термореактивных препрегов // Клеи, герметики, технологии. 2018. №11. С. 33–39.
11. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.
12. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698–05.

13. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DIN 65467–1999.
 14. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования. ISO 11357–2:1999.
 15. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения. ISO 11357–5:1999.
 16. AITM. Airbus Industrie: Test Method Determination of the extent of cure Differential scanning calorimetry AIMS 3–0008.
 17. Антюфеева Н.В, Алексагин В.М., Железина Г.Ф., Стоянов Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 18–27.
 18. 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. 18–27.
 19. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM. №14. С. 10–12; С. 17–19; С. 27.
-