

Определение причин возникновения брака полимерных изделий

JEFF JANSEN¹ ETC

ПЕРЕВОД: С.В. ТИХОМИРОВ², Т.Б. КИМСТАЧ

¹ The Madison Group, Thermo Fisher Scientific, WI, USA

² Московское представительство "INTERTECH Trading Corporation" (USA)

Производители полимерных изделий часто сталкиваются с необходимостью анализа дефектных изделий для определения причины возникновения брака и способов ее устранения. Для выполнения подобного анализа как правило применяются инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР или Раман) для определения химического состава, спектрофотометрия в УФ и видимой областях для определения цвета и оптического пропускания, а также термический анализ для определения физических свойств. В настоящей статье описано исследование, использующее все эти методы для определения причин отказа прецизионного оптического изделия в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: НПВО, диффузное отражение, анализ дефектов, ИК-Фурье спектроскопия, Раман спектроскопия, исследование полимеров, спектроскопия

Root cause analysis of a failed plastic cover

Manufacturers employing plastic parts routinely face the challenge of analyzing failed parts to determine the root cause and corrective actions. The tools used to perform this analysis often include infrared and Raman spectroscopy for chemical composition, UV-Visible spectroscopy for color and optical transmissivity, and thermal analysis for determination of physical properties. This paper describes a study utilizing all of these tools to determine why a plastic part used in a precision optical device failed when put into service.

Keywords: ATR, Diffuse transmission, failure analysis, FT-IR, FT-Raman, Polymer testing, spectroscopy

Введение

Производитель прецизионного оптического оборудования разработал пластиковую крышку, с определенными требованиями к химическому составу, текстуре поверхности, цвету и светопропусканию. Вкратце – крышка должна была быть изготовлена из поликарбонат-акрилонитрил-бутадиен-стирольного (P-ABS) полимера с содержанием диоксида титана достаточным, чтобы обеспечить слегка отличающийся от белого цвет и оптическое пропускание менее 0.01% в широком спектральном диапазоне – от ультрафиолета до ближнего инфракрасного. Непрозрачность требовалась для того, чтобы комнатный свет не проникал в прибор и не влиял на измерения слабых световых потоков. Изначально все поставленные детали соответствовали требованиям и изделие работало нормально.

Инфракрасный
Фурье-спектрометр
Nicolet iS50.



Впоследствии был начат процесс модернизации для снижения затрат на производство с целью повышения конкурентоспособности прибора. У разных производителей были запрошены предложения на различные детали, в том числе на крышку. Новый производитель победил в конкурсе и поставленные им пробные изделия соответствовали требованиям по непрозрачности. В производстве прибора стали использовать крышки этого производителя.

Вскоре после этого прибор перестал проходить важные тесты. Было обнаружено, что на измерения слабых световых потоков влияет комнатный свет. Визуальное обследование новых крышек не выявило отличий от прежних, однако контрольные исследования показали, что причиной отказов являются именно новые крышки. Для выявления причин было проведено комплексное исследование с применением различных методов.

Результаты эксперимента

Спектроскопия в УФ и видимом диапазоне

Диффузное (рассеянное) пропускание измерялось на спектрофотометре Evolution™ 220 компании Thermo Fisher Scientific™, снабженном интегрирующей сферой.



Рис. 1 Спектрофотометр Evolution 220 с интегрирующей сферой.

Исследуемая крышка содержит существенное количество частиц, эффективно рассеивающих любой проходящий свет; именно по этой причине использовалась интегрирующая сфера. Фрагменты крышек исправного и дефектного устройства размещались на входном отверстии сферы, затем регистрировались спектры в диапазоне от 220 до 800 нм (рис. 2).

Материал хорошей крышки практически не пропускает излучение. Напротив, для дефектной крышки получено пропускание в видимой области спектра, превышающее 7% Т. Это объяснило причину неправильного функционирования прибора – посторонняя засветка. Однако на этом этапе невозможно было установить причину брака.

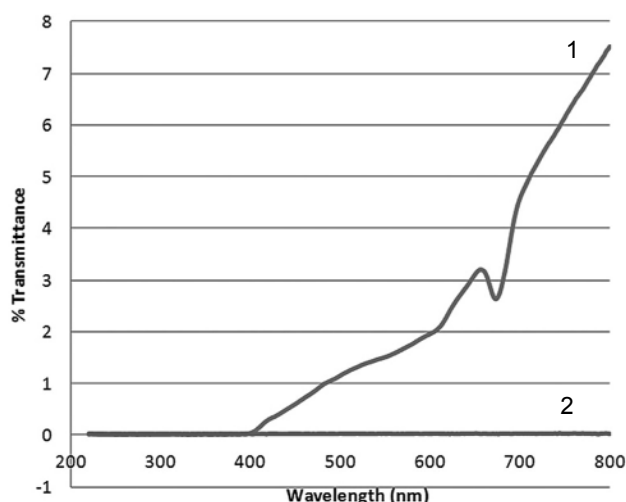


Рис. 2. Спектр диффузного пропускания плохой детали (1) и хорошей детали (2).

Термогравиметрический анализ

Для исследования методом ТГА и определения состава были взяты небольшие фрагменты крышек, результаты представлены на рис. 3. Пробы нагревались от комнатной температуры до 650°C со скоростью 20 °C/мин, с продувкой азотом, затем охлаждались и повторно нагревались до 1000°C с той же скоростью и продувкой воздухом.

Начальное нагревание в токе азота приводит к пиролизу органической части материала крышек, а повторное нагревание в токе воздуха сжигает органический остаток, оставляя только оксиды неорганической составляющей.

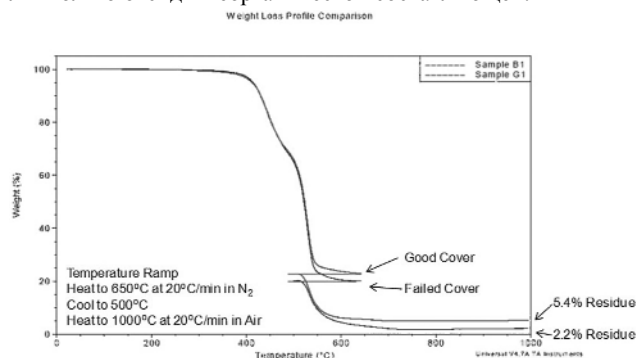


Рис. 3. Кривые потери веса при термогравиметрическом исследовании для плохой (2,2 %) и хорошей (5,4 %) деталей.

Кривые разложения органической части обеих крышек были практически идентичны, что указывает на одинаковый состав полимера. Однако, если для хорошей крышки содержание неорганического остатка равнялось 5.4% по весу, то для плохого изделия этот параметр составлял 2.2% по весу. Это указывает на существенное различие в содержании неорганического наполнителя и указывает на причину паразитных засветок в приборе.

Инфракрасный анализ

Инфракрасные спектры небольших фрагментов крышек были получены с использованием встроенного устройства НПВО на Фурье-спектрометре Nicolet iS50 (рис.4). Встроенное устройство НПВО имеет собственный детектор, что позволяет регистрировать спектры НПВО в среднем и дальнем ИК диапазонах вплоть до 100 см⁻¹. Способность прибора iS50 работать в столь широком спектральном диапазоне позволяет легко идентифицировать неорганические наполнители в полимерах. При совместном использовании встроенного устройства НПВО и устройства автоматической смены све-

тоделителя спектры в среднем и дальнем ИК диапазонах могут быть автоматически зарегистрированы и "считаны" с использованием программы на Visual Basic (с использованием средств программирования OMNIC Macros/Pro) для получения единого спектра в диапазоне от 4000 до 100 см⁻¹.



Рис. 4. ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS50

Спектры НПВО полимерных деталей, показанные на рис. 5, были скорректированы с использованием продвинутого алгоритма коррекции НПВО, входящего в программный пакет OMNIC. Этот алгоритм учитывает как изменение относительной интенсивности полос поглощения, вызванное изменением глубины проникновения в зависимости от длины волны излучения, так и сдвиг полос, обусловленный изменением коэффициента преломления пробы. Сравнение инфракрасных спектров обоих полимеров показывает, что состав их одинаков, за исключением того, что "хороший" полимер имеет в спектре спад базовой линии ниже 800 см⁻¹ и четко выраженный пик на 360 см⁻¹, что видно на рис. 6, а в спектре "плохого" полимера эти особенности отсутствуют либо проявляются очень слабо. Полоса поглощения 360 см⁻¹ находится за пределами типичного ИК спектрометра среднего диапазона, имеющего светодетель на основе KBr. Система смены светодетелей спектрометра iS50, укомплектованная светодетелем с жесткой подложкой (Solid Substrate) дает возможность легко проводить анализ в дальнем ИК диапазоне с высоким качеством данных по всему спектру.

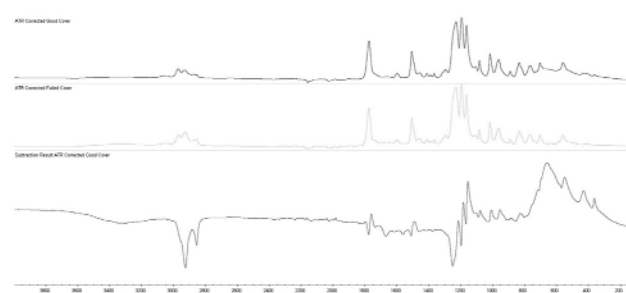


Рис. 5. Корректированные спектры хорошей детали (верх), плохой детали (середина) и разностный (низ).

При вычитании полученных спектров выявляются дополнительные различия. Разностный спектр (рис.5, нижний) показывает небольшой сдвиг полос поглощения полимеров, указывающий на некоторое различие в составе обеих деталей, типичное для полимеров разных производителей; при этом основные различия по-прежнему обнаруживаются на частотах ниже 800 см⁻¹.

Поиск по криминалистической библиотеке спектров пигментов и наполнителей для автомобильной промышленности

позволил идентифицировать разностный спектр как рутил, одну из кристаллических форм диоксида титана, что указывает на различия в составе двух исследуемых полимеров.

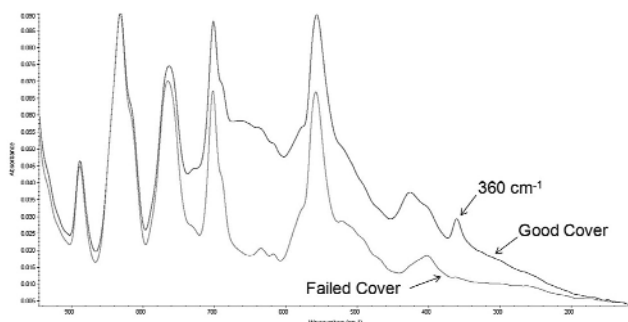


Рис. 6. Наложение спектров хорошей и плохой деталей.

Анализ методом комбинационного рассеяния.

Для подтверждения заключения, сделанного по результатам ИК анализа, обе пробы были исследованы на приставке комбинационного рассеяния, размещаемой в кюветном отделении спектрометра Nicolet iS50. Такое расположение не требует громоздкой внешней приставки, типичной для старых систем ИК спектроскопии. Приставка для iS50 позволяет легко получать спектры при установке светоделителя для ближнего ИК диапазона и детектора на основе InGaAs, смонтированного внутри корпуса спектрометра. Оказалось, что "хорошая" деталь легко горит в луче возбуждающего лазера 1064 нм, что потребовало применения расфокусировки луча. "Плохая" деталь оказалась не столь чувствительна к нагреву лазером, что лишний раз подтвердило разницу в составе деталей. На рис. 8 приведено изображение панели управления мощностью лазера и дефокусировкой из программы OMNIC.

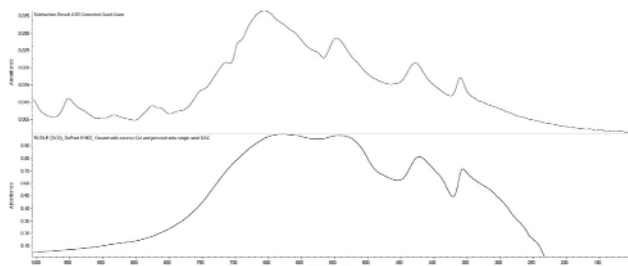


Рис. 7. Разностный спектр КР и спектр из библиотеки пигментов и наполнителей, имеющий наилучшее совпадение.

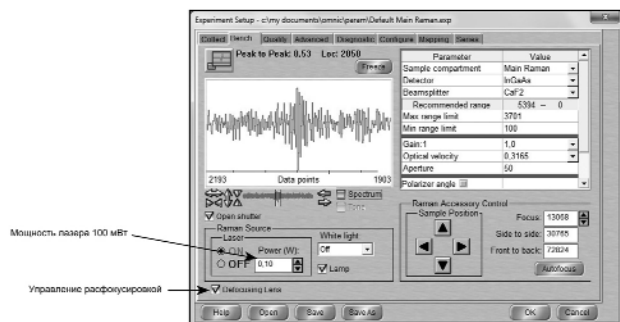


Рис. 8. Окно выбора условий измерения в программе OMNIC.

Спектры КР хорошей и плохой деталей, а также разностный спектр, приведены на рис. 9. Фурье-Раман приставка позволяет получить спектры в низкочастотной области, дополняя в этом плане возможности iS50 с устройством НПВО. Оба спектра КР очень схожи, различие наблюдается только в области ниже 800 см⁻¹, что хорошо видно на разностном спектре.

Поиск разностного спектр а по библиотеке спектров КР минералов (рис.10) показал, что разница между образцами

является рутилом, что подтверждает вывод, сделанный по результатам ИК анализа.

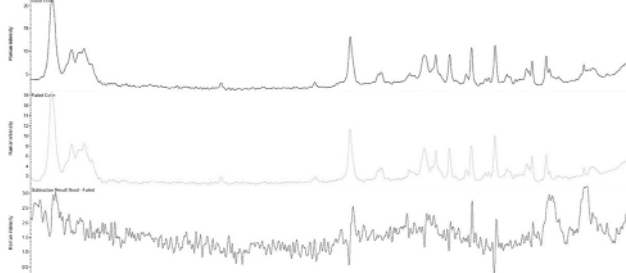


Рис. 9. Спектры КР хорошей детали (верх), плохой детали (середина) и разностный (низ).

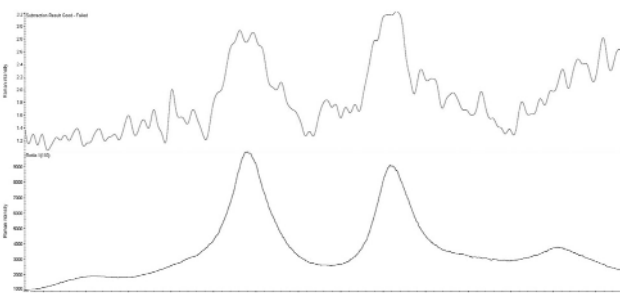


Рис. 10. Разностный спектр КР (верх) и спектр двуокиси титана, найденный в библиотеке минералов.

Заключение

Замена поставщика формованных пластиковых крышек привела к сбоям в работе прецизионного оптического оборудования. Проникновение комнатного света в прибор вызывало погрешности при измерении малых световых потоков. Измерение диффузного пропускания этих деталей в УФ-видимом диапазоне подтвердило, что причиной дефекта являются крышки, не соответствующие требованиям по светопропусканию. Термогравиметрический анализ показал, что оригинальные крышки содержали на 3% больше неорганического наполнителя по сравнению с новыми. Инфракрасное исследование методом НПВО в среднем и дальнем ИЕК диапазонах показало, что оригинальные детали содержали существенно больше рутила (двуокиси титана). Эти результаты были подтверждены методом комбинационного рассеяния. Таким образом, причиной брака было недостаточное содержание рутила.

Эти исследования четко показывают важность применения различных методов при определении источника брака. Многие проблемы этого рода могут быть решены при помощи инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet iS50, способного работать в широком спектральном диапазоне с использованием встроенного устройства НПВО и приставки комбинационного рассеяния. Компания Thermo Fisher Scientific предлагает также целый ряд спектрофотометров УФ-видимого диапазона. Анализ, проведенный с использованием всех этих приборов, а также термогравиметрического прибора, позволил решить проблему появления брака пластиковых крышек.

Литература

1. Thermogravimetric results provided by Jeff Jansen, The Madison Group, 2615 Research Park Drive, Madison, WI, 53711.
2. Mid-Far ATR iS50 collection program available upon request. Requires Nicolet iS50 FT-IR spectrometer configured with built-in diamond iS50 ATR, and ABX Automated Beamsplitter exchanger with KBr and solid substrate beamsplitter.
3. Thermo Scientific Application Note 50581, Advanced ATR Correction Algorithm.

4. An Infrared Spectral Library of Automobile Paint Pigments (4000-250 cm⁻¹), developed by Dr. Edward H. Suzuki at the Washington State Police Crime Laboratory, downloadable from the SWGMAT.org website.

5. Downs R T (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13 Minerals 514 Raman Library.

УДК 678.034 + [661.666 - 426]

Экспериментальное исследование взаимосвязи калориметрической и реологической конверсии при отверждении эпоксидного связующего в клеевом препреге

В.М. АЛЕКСАШИН, Н.В. АНТЮФЕЕВА, В.А. БОЛЬШАКОВ

ФГУП "ВИАМ" ГИЦ РФ
vmaleks65@mail.ru

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" [1].

Методами термомеханического анализа (ТМА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в условиях динамического нагревания со скоростями 2,5, 5 и 10 град/мин и в изотермических условиях при температурах 160, 170 и 180°C исследован процесс отверждения эпоксидного связующего и препрега на основе стеклоткани. Определены степень превращения в точке гелеобразования и формальные кинетические параметры процесса, рассчитанные с использованием экспериментальных данных, полученных методами ДСК и ТМА. Показаны различия при сравнении конверсионных зависимостей, полученных калориметрическим и реологическим методами анализа.

Ключевые слова: препрег, связующее, отверждение, время гелеобразования, термоанализ, кинетика отверждения.

Experimental study of the interrelationship of the calorimeter and rheological conversion when curing epoxy binder glutinous prepregs

In the article are given the results of the experimental and calculated studies, executed within the framework of the realization "of strategic directions in development of materials and technologies of their processing to the period before 2030 g", complex scientific direction №2 "Fundamental-oriented studies, the qualification of materials, the nondestructive testing" [1].

By the methods of thermomechanical analysis (TMA) and differential scanning calorimetry (DSC) in conditions for dynamic heating with speeds 2.5, 5 and 10 deg/min and under the isothermal conditions with temperatures 160, 170 and 180°C is investigated the curing process of epoxy bonding agent and prepreg on the basis of fiberglass fabric. Are determined the degree of transformation at the point of gel formation and the formal kinetic parameters of process, calculated with the use of experimental data, obtained by methods DSC and TMA. Are shown differences with the comparison of the conversion dependences, obtained by calorimetric and rheological methods analysis.

The keywords: prepreg, resins, curing, the time of gel formation, thermal analysis, the kinetics of curing.

К материалам для авиационной промышленности традиционно предъявляются особые требования. В производстве изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) это в немалой степени относится также к их компонентам и полуфабрикатам (препрегам). Необходимое условие обеспечивающее стабильность технологии, а следовательно, и эксплуатацию свойств изделий и деталей, это совершенствование экспериментальной техники и методической базы для контроля их качества [1–3].

Препреги изготавливают пропиткой армирующих наполнителей в виде тканей или жгутов из стеклянных, углеродных или полимерных волокон расплавом или раствором связующего. Листы, плиты или изделия сложной формы из ПКМ получают формованием в прессе или автоклаве [4–6]. В производстве изделий конструкционного назначения в качестве активного компонента используют термореактивные связующие, которые в результате химической реакции в процессе формования детали переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя полимерную матрицу композиционного

материала. Наиболее распространены в качестве связующих композиции, полученные смешением эпоксидной смолы с отвердителем. Современные полуфабрикаты для деталей из ПКМ изготавливают главным образом с применением расплавных технологий, т.е., без использования инертных разбавителей.

Реакция отверждения является сложным процессом, в котором наряду с образованием элементов химической сетки (устойчивого геля) в результате взаимодействия эпоксидных групп и функциональных групп отвердителя происходит формирование физической структуры за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Этот тип взаимодействия, сопровождающий процесс отверждения (стеклование), носит релаксационный характер, и влияние его на скорость образования ковалентных связей усиливается по мере нарастания молекулярной массы формирующейся полимерной матрицы [7–9]. Оба эти процесса влияют на характер экспериментальных зависимостей, полученных разными независимыми методами в одинаковых условиях.