

Оптимизация формования полимерного композиционного материала с улучшенным комплексом характеристик

Optimization of molding the polymeric composite material with improved characteristics

Н.Н. РОДИОНОВ

N.N. RODIONOV

Филиал ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» в г. Сызрани, РФ

nnrod@mail.ru

Исследованы технологические режимы формования полимерного композиционного материала на основе фторопласта и кварцевой ткани. Проведено планирование эксперимента. Выполнена математическая обработка результатов. Эксперименты выполнены на промышленном оборудовании. Достигнуто улучшение характеристик материала.

Technological modes of forming a polymer composite material based on fluoropolymer and quartz fabric are investigated. Planning of experiment is carried out. Mathematical processing of the results is performed. Experiments were performed on industrial equipment. The material characteristics have been improved.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, оптимизация формования, математическая обработка результатов, диэлектрические характеристики, физико-механические характеристики.

Keywords: polymer composite material, optimization of molding, mathematical processing of results, dielectric characteristics, physical-mechanical characteristics.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-55-58

Введение

Армированные конструкционные пластики находят применение в радиоэлектронной аппаратуре, импульсных и цифровых устройствах бытового и специального назначения. Электроизоляционные и монтажные элементы (например, печатные платы устройств) должны обладать хорошими диэлектрическими характеристиками. Сами электронные устройства, а следовательно и диэлектрические компоненты, подвергаются сложным температурным и нередко физико-механическим воздействиям, что требует от материалов комплекса качественных и стабильных характеристик.

Другой областью применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются радиопрозрачные укрытия (РПУ) антенных устройств, РПУ должны обеспечить максимальное прохождение электромагнитного сигнала (с минимальными потерями) и защиту сложного радиотехнического устройства от комплекса различных атмосферных воздействий. Радиотехнические комплексы являются весьма дорогостоящими, поэтому к ПКМ предъявляются жесткие требования по пожаробезопасности – они должны быть негорючими, это существенно ограничивает область возможных для применения в РПУ полимерных материалов. Учитывая вышеприведенные условия, наиболее значимой является композиция фторопласт – кварцевая ткань [1].

Существенное влияние на исходные характеристики ПКМ, их стабильность в течение времени эксплуатации изделий, оказывает технологический процесс изготовления. Учитывая, что РПУ требуют обслуживания во время эксплуатации – замены панельных элементов, уточняется влияние эксплуатационных факторов и усложняются требования к ПКМ [2, 3], совершенствуются технологические режимы получения материалов.

Экспериментальная часть

Результаты технологических экспериментов контролировались путем оценки ряда диэлектрических, физико-механических и общифизических показателей. Комплекс показателей и их обоснование для оценки возможности применения материала в изделиях радиотехнического назначения были представлены в [1, 4]. В данной работе используется ограниченное количество следующих показателей, наиболее характерных для ПКМ.

Диэлектрические показатели: относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$.

Физико-механические показатели: разрушающие напряжения при растяжении армирующей ткани в направлении основы $\sigma_{\text{ро}}$ и в направлении утка $\sigma_{\text{ру}}$.

Общифизические показатели: плотность материала ρ , водопоглощение ω . Эти показатели позволяют доступно оценить пористость формируемого ПКМ.

Для оценки диэлектрических показателей выбран наиболее чувствительный резонансный метод с использованием дисковых образцов ПКМ, получаемых из листового слоистого пластика. Это единственный на данное время метод, не требующий дополнительной технологической обработки формируемого пластика при изготовлении образцов. Частота измерений составляла 9,365 ГГц, относительная погрешность при измерении ϵ – 1,8 %.

Указанная методика измерения $\text{tg}\delta$ позволяет определить абсолютную погрешность на уровне 0,00015–0,0007. Учитывая, что значения $\text{tg}\delta$ лежали в диапазоне 0,0002–0,002, такая погрешность является допустимой для оценки ПКМ; данный метод является наиболее точным для применяемой частоты.

Предел прочности материала при растяжении определялся на испытательной машине Р-0,5 со скоростью перемещения захвата 100 ± 10 мм/мин. Погрешность измерения σ с учетом инструментальной погрешности измерения геометрии образцов составила 6 %.

Общифизические показатели определялись по стандартным методикам с применением электронных весов типа ВЛР-200, погрешность $5 \cdot 10^{-4}$ г. Относительные погрешности для указанных характеристик ПКМ составляли 2–3 %.

В работе представлены исследования формования полимерного композиционного материала на основе фторопласта в качестве связующего и армирующей кварцевой ткани. Достоинства этого ПКМ для применения в изделиях, указанных выше, были рассмотрены в [1]. Формовался трехслойный композиционный материал. Использовалась ткань сатинового плетения на основе кварцевых волокон (ТС-8/3-К-0,28-ТО), пропитанная фторопластовыми суспензиями по стандартной технологии на промышленном оборудовании. Суспензии, применяемые для пропитки, представляли собой водный раствор фторопластов Ф-4Д, Ф-4МД, Ф-4ДУ, массовая доля которых по сухому остатку составляла 15–20%. После окончания процесса нанесения суспензий проводилось их спекание при температуре 260–280°C. При изготовлении фторлакотки использовались фторопластовые суспензии и кварцевая ткань из одних и тех же партий материалов. Слоистый пластик получали путем контактно-термической сварки однослойной фторлакотки с прокладкой между её слоями фторопластовой пленки типа Ф-4МБ. Структура слоистого пластика представлена на рис. 1.

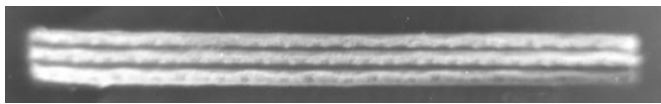


Рис. 1. Строение формируемого материала.

Пленка Ф-4МБ является сополимером тетрафторэтилена с гексафторпропиленом – фторированным этиленпропиленом и имеет возможность расплавляться при температуре 270–290°C. Таким образом, набирался трехслойный пакет ПКМ, который обкладывался полиимидной пленкой типа ПМ-А, а затем пластинами из нержавеющей стали. Полиимидная пленка, имея более высокую температуру плавления по сравнению с фторопластом, предотвращала прилипание фторопластовой ленточки к стальным нержавеющей пластинам. Пакет устанавливался между плитами пресса (плиты с электрическим обогревом) размером 600×600 мм, нагретыми до 180°C. Давление поднималось до значений 1–3 МПа (в зависимости от режима). Температура повышалась до заданного значения, при этой температуре пакет выдерживался в течение установленного времени, затем проводилось охлаждение в течение 15–18 часов. Таким образом изготавливался трехслойный пластик толщиной 1,2 мм (а также двухслойный толщиной 0,8 мм).

Результаты и их обсуждение

Исходным компонентом для ПКМ являлся однослойный композиционный полимер – фторлакоткань. Прежде чем перейти к изучению технологических режимов формования слоистого материала, были проведены исследования свойств исходного материала – фторлакоткани. Исследовано значительное количество материала, применяемого в производстве, всего более ста партий. Исходя из вышесказанного, для расчета прочности ПКМ нужно оценить разрушающее напряжение при испытании связанных пучков, т.е. ткани. Прочность полимерных композиционных материалов определяется также явлениями на границе раздела волокно-матрица, преимущественно химическими реакциями функциональных групп, и, в некоторой мере, механическим сцеплением, обусловленным микрошероховатостями, рельефом, дефектами поверхности волокон. Имеет место сцепление связующего за счет проникновения его в межволоконное пространство. В то же время, следует иметь в виду, что прочность волокон в 50–100 раз выше прочности полимерной матрицы, и именно они воспринимают основную нагрузку, т.е. прочность ПКМ пропорциональна доле волокна [5]. При проектировании ПКМ требуются значительные структурные исследования характеристик нитей, ткани, объемных долей компонентов, числа пор и т.д., статистические исследования. В работе [5] приводится расчетное выражение, не предполагающее взаимодействия компонентов между собой, т.е. компоненты ведут себя как «чистые» материалы.

$$\sigma_p = \sigma_v V_v + (1 - V_v) \sigma_m,$$

где σ_p – предел прочности композита; σ_v и σ_m – пределы прочности волокон ткани и матрицы соответственно; V_v – объемная доля волокон в композите.

Учитывая, что фторопласты не вступают в химические реакции со стеклом и обладают низкой адгезией, можно предположить, что компоненты не взаимодействуют. На основе экспериментальных исследований кварцевой ткани и применяемых фторопластов были получены их прочностные характеристики, которые использованы в расчетах. Расчетные прочностные характеристики композиции для содержания фторопласта в композиции 75 % составили: разрушающее напряжение в направлении основы $\sigma_{po} = 110$ МПа; разрушающее напряжение в направлении утка $\sigma_{py} = 75$ МПа.

Была проведена статистическая обработка результатов определения разрушающего напряжения при растяжении фторлакоткани (однослойный материал: фторопластовые эмульсии с ТС-8/3-К-ТО). Наблюдался разброс по указанному показателю: вдоль основы от 54 МПа до 206 МПа, вдоль утка от 22 МПа до 110 МПа. Оценка с заданной достоверностью несущей способности разрабатываемого ПКМ требует знания закона распределения показателя, для чего была проведена статистическая обработка измеряемого показателя. Основываясь на [6, 7, 8] было сделано предположение о нормальном законе распределения исследуемого показателя, определены гистограммы разрушающего напряжения при растяжении

ПКМ по основе и утку. Проверена гипотеза о нормальном распределении с использованием критерия χ^2 . Опуская математическую обработку, приводятся параметры нормального распределения с доверительной вероятностью 90 %:

Средние значения разрушающего напряжения составили: для распределения по основе $\sigma_{po} = 114$ МПа, для распределения по утку $\sigma_{py} = 67$ МПа.

Средние значения экспериментальных показателей согласуются с расчетными величинами (для доли фторопласта 75%), полученными для «чистых» компонентов, что дает основание предполагать слабую адгезионную связь фторопласта и кварцевых волокон. Результаты исследований позволили обоснованно применять материал для промышленных изделий.

Были проведены исследования для оптимизации технологических процессов получения ПКМ. Однородность (по площади листов ПКМ) формируемого материала определялась следующим образом: на листах выбирались пять контрольных мест: в центре листа – М3, на диагоналях – места М1–М2, М4–М5 на расстоянии 100–200 мм от вершины угла листа.

Планирование технологического эксперимента выполнено по методу Бокса-Уилсона, широко применяемого в исследовательских работах. Априорно введен ряд ограничений на основе литературных данных и предварительных опытных работ.

Нижний температурный уровень при формовании ПКМ определен величиной 290°C, исходя из температуры плавления пленки Ф-4МБ 270–290°C [9]. Верхний уровень определен температурой 360°C. Это связано с тем, что при 370°C начинается заметная деструкция фторопласта Ф-4МБ, наблюдается выделение летучих веществ, опасных для здоровья людей. Интервал давления был предварительно ограничен значениями от 0,5 МПа до 3 МПа. Нижний уровень давления рекомендован для сварки фторопласта с применением пленки Ф-4МБ [9], верхний обусловлен тем, что в предварительных экспериментах при давлении 3 МПа наблюдались повреждения армирующей ткани – «передавливания». При формовании стеклопластиков со связующим, не требующим отверждения (фторопласт), в технологическом процессе присутствует время расплава (время выдержки при заданной температуре) пленки. При сварке с применением пленки Ф-4МБ время расплава составляет 3–8 минут. Поскольку изготавливаемый композит состоял из трех слоев фторлакоткани, время выдержки при заданных температурах определено равным $\tau_{\text{выд}} = (20 \pm 5)$ минут, т.е. необходимым для расплава всех трех слоев пленки Ф-4МБ. Рабочие температуры при формовании высоки, поэтому требуется присутствие времени охлаждения пластин до приемлемой при обслуживании пресса температуры, $\tau_{\text{охл}}$. Общее время формования равно

$$\tau_{\text{выд}} = \tau_{\text{наг}} + \tau_{\text{выд}} + \tau_{\text{охл}},$$

где $\tau_{\text{наг}}$ – время нагрева до заданной температуры.

Согласно принятым выше ограничениям число факторов установлено равным двум: температура и давление. Было проведено сокращение объема эксперимента за счет исключения времени выдержки, т.к. оно значительно меньше времени $\tau_{\text{выд}} + \tau_{\text{охл}}$, которое составляет до 12 часов, а также по экономическим соображениям ввиду высокой стоимости фторлакоткани. Математическое планирование эксперимента проведено по типу 2². Исходные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные данные эксперимента по формованию.

Факторы	Уровень факторов			Интервалы варьирования
	нижний	средний	верхний	
X_1 – температура, °C	290	310	330	20
X_2 – давление, МПа	0,5	0,75	1	0,25

С целью выявления зависимости характеристик материала от его структуры, было проведено формование при температуре 270°C, являющейся нижним значением температуры расплава пленки Ф-4МБ. Этот режим не включен в матрицу планирования. При таком режиме предполагалось получить материал с наименьшей плотностью, для сравнения получаемых результатов.

С каждого исследуемого места формируемых листов отбиралось по пять образцов на показатель. Суммарное количество образцов на показатель, для каждого режима формования 125 (по пяти сформованным за один цикл листам).

Исследование однородности характеристик материала на формуемых листах ПКМ показало, что контролируемые места имеют различные значения плотности материала. Значения величин плотности материала от места на листе (М) для 3-й (средней) пластины обогрета представлены на рисунке 2.

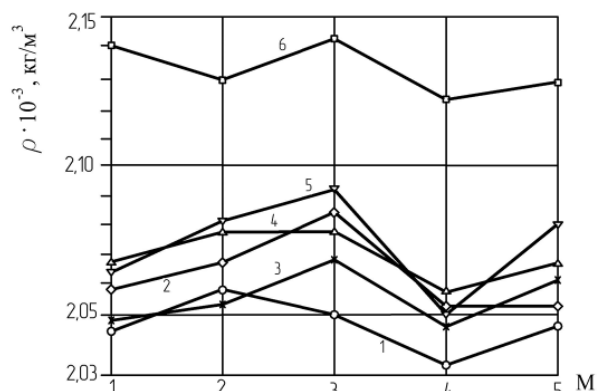


Рис. 2. Зависимость плотности ПКМ от места на пластине «М1–М5» при различных режимах формования: 1–6; параметры режимов в табл. 2.

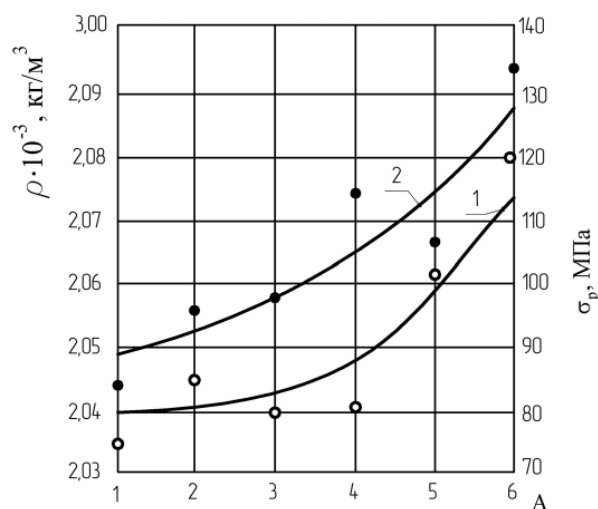


Рис. 3. Зависимости прочности σ_{p0} (1) и плотности ПКМ ρ (2) от режимов формования.

Неравномерность плотности по пластине для контролируемых мест «М» характерна для всех шести исследуемых режимов формования. Для режима 6, при котором имеет место наибольшая плотность материала, снижается неоднородность плотности по пластине. На рис. 3 представлены зависимости характерных контролируемых показателей ПКМ (плотности материала – ρ и предела прочности при растяжении – σ_p), в зависимости от режимов формования.

Таблица 2. Значения контролируемых параметров формуемого материала.

Исследуемые показатели	Режимы формования и значения показателей					
Номер формования, А	1	2	3	4	5	6
Температура формования, °С	270	270	290	290	330	330
Давление формования, МПа	0,5	1	0,5	1	0,5	1
Водопоглощение за 24 часа, %	0,126	0,094	0,091	0,087	0,079	0,030
Плотность, кг/м ³	2044 16	2056 14	2058 10	2074 17	2066 18	2094 25
Разрушающее напряжение при растяжении по основе, МПа	75,7 15,8	85,5 5,5	80,3 8,3	81,1 5,1	102,4 11,5	120,8 9,3
Разрушающее напряжение при растяжении по утку, МПа	67,3 6,9	76,0 9,7	63,0 7,6	57,6 6,2	75,9 7,4	75,4 6,2
Диэлектрическая проницаемость	2,410 0,020	2,407 0,023	2,418 0,017	2,440 0,017	2,433 0,020	2,444 0,022
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,00036 0,00003	0,00037 0,00005	0,00035 0,00003	0,00038 0,00005	0,00037 0,00003	0,00047 0,00005

Примечание. Под значением показателя дано среднее квадратическое отклонение S.

При возрастании плотности ПКМ наблюдается рост предела прочности. Сводная информация по исследуемым параметрам, в зависимости от режимов формования представлена в таблице 2. Характеристики рассеяния показателей определяются среднеквадратическим отклонением.

Для оценки влияния действующих факторов определены уравнения регрессии вида:

$$y_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2,$$

где y_i – параметр оптимизации; b_0, b_1, b_2 – коэффициенты уравнения; x_1, x_2 – действующие факторы.

Проведена проверка адекватности математических моделей для исследуемых показателей путем оценки однородности дисперсии с помощью критерия Фишера для уровня значимости $\alpha = 0,05$. Коэффициенты при x_1 и x_2 в уравнениях регрессии, для всех исследуемых параметров, кроме уравнений для разрушающего напряжения при растяжении, оказались незначимы, т.е. их абсолютные величины меньше доверительных интервалов. Незначимость коэффициентов уравнений можно объяснить разбросом результатов экспериментов и неоднородностью исходного материала – фторлакоткани, малыми изменениями контролируемых параметров. Однако для уравнения прочности при растяжении коэффициент b_1 при температуре формования оказался значимым.

Разброс показателей как по пластине, так и по всему формуемому пакету, не превышает средних значений разброса характеристик, свойственных слоистым пластикам. Для разрушающего напряжения при растяжении коэффициент вариации составляет 8–15%, для диэлектрической проницаемости 0,8–1,0%, для тангенса угла диэлектрических потерь 8–15%. Большой разброс характеризует водопоглощение – 50%, но для оптимальных режимов сама величина водопоглощения имеет весьма низкое значение.

По данным табл. 2 видно, что в режимах 5 и 6 (температура 330°С) материал обладает наибольшей прочностью и плотностью, несколько возрастают диэлектрические показатели вследствие снижения пористости, имеющей весьма низкое для стеклопластиков значение $\approx 3\%$. Возрастание значения показателей (водопоглощение снижается) при температуре 330°С имеет следующее объяснение. При температурах 270°С и 290°С расплавляется пленка Ф-4МБ и фторлакоткань сваривается. В режимах 5 и 6 задана температура 330°С, эта температура является температурой плавления фторопласта Ф-4Д, который входит в состав фторлакоткани, в этом режиме улучшаются реологические свойства фторопласта Ф-4Д [10]. Снижение вязкости компонента Ф-4Д, находящегося в непосредственном контакте с армирующей тканью, способствует проникновению Ф-4Д между нитями ткани, что снижает пористость ПКМ и увеличивает его прочность при растяжении.

В следующем этапе планирования эксперимента был проведен расчет крутого восхождения для исследования разрушающего напряжения при растяжении. Однако опыты, проведенные при повышении давления на один шаг (температура 330°С, давление 1,25 МПа), равный интервалу варьирования, показали, что на формуемых

листах ПКМ наблюдается передавливание (разрыв нитей) ткани. Это указывает, что дальнейшее увеличение значения воздействующего фактора невозможно. Оптимальными параметрами формования приняты удельное давление 1 МПа и температура 330°C.

Согласно данным, представленным в табл. 2, изменение исследованных параметров согласуется с изменением плотности материала. Процентное соотношение компонентов – фторопласта и кварцевой ткани – сохранялось постоянным, поэтому на плотность ПКМ может влиять лишь пористость, что дает основание ввести плотность как аргумент в исследуемых моделях. С увеличением плотности возрастает предел прочности при растяжении, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь; водопоглощение снижается. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от плотности ПКМ представлены на рис. 4.

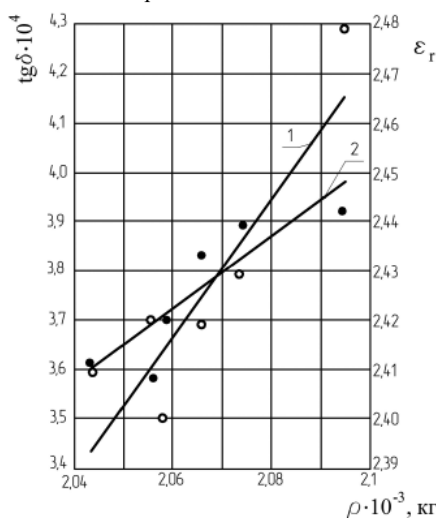


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ (1) и диэлектрической проницаемости ϵ (2) от плотности ПКМ ρ .

Полученные зависимости описываются линейными уравнениями, в которых прочность имеет размерность МПа, водопоглощение в процентах, а плотность для удобства записи имеет размерность г/см³.

Разрушающее напряжение при растяжении:

в направлении основы: $\sigma_{\text{ро}} = -1277 + 661\rho$;

в направлении утка: $\sigma_{\text{ру}} = -841 + 439\rho$.

Тангенс угла диэлектрических потерь:

$\text{tg} \delta = -0,002649 + 0,001463\rho$.

Диэлектрическая проницаемость: $\epsilon = 0,735 + 0,8182\rho$.

Водопоглощение: $\omega = 4,32 - 2,05\rho$.

Проверка адекватности уравнений проведена по критерию Фишера. Все математические модели адекватны с достоверностью $q = 0,95$. Выражение для оценки водопоглощения можно использовать лишь для сравнительной качественной оценки характеристик ПКМ, т.к. в параметре «плотность» учитывается и закрытая пористость, которая может быть недоступна при водопоглощении. Уравнения позволяют определить и спрогнозировать показатели слоистого материала на основе фторопласта и кварцевой ткани при содержании компонентов: фторопласта 80 %, кварцевой ткани 20 % (содержание фторопласта повысилось до 80 % за счет пленки Ф-4МБ).

Следовательно, плотность ПКМ является обобщенной характеристикой для рассмотренных показателей.

Таблица 3. Значения характеристик ПКМ в зависимости от температуры загрузки и выгрузки материала из пресса.

Значения параметров	Режимы загрузка-выгрузка					
	1	2	3	4	5	6
Температура загрузки, °C	50	50	50	75	150	160
Температура выгрузки, °C	215	110	55	155	77	60
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	по основе по утку	83	82	88	106	107
		54	65	64	68	78
Диэлектрическая проницаемость	2,456	2,487	2,4480	2,458	2,513	2,464
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg} \delta \cdot 10^4$	5,8	5,0	6,8	5,7	5,8	6,0
Плотность, кг/м³	2066	2100	2107	2117	2118	2109

Для оптимизации режима формования и времени техпроцесса проведена оценка влияния температуры загрузки (установки) и выгрузки (снятия) пакета ПКМ из пресса при выбранных оптимальных режимах формования: температура 330°C, давление 1 МПа и время выдержки 20 минут. Результаты представлены в таблице 3.

В режимах 4–6 получается более прочный материал как по основе, так и по утку, что можно объяснить большим уплотнением материала в результате снижения пористости до $\approx 2,0\%$, т.е. следствием более длительного воздействия давления при охлаждении пресса. Для выгрузки принята температура пресса менее 155°C, для загрузки может быть принята температура 150–160°C (режимы 5–6). Более высокая температура усложняет обслуживание пресса. Для выгрузки приводится средняя температура во время процесса, которая в начале выгрузки выше на 5–7°C, а в конце ниже на эту же величину.

Выводы

- статистическая обработка значительного числа партий фторлакоткани по одному из важнейших показателей – прочности, позволила установить вероятность распределения этого показателя, что имеет определяющее значение для получения достоверных характеристик формуемого слоистого пластика;
- планирование эксперимента дало возможность оптимизировать испытания на производственном оборудовании, сократив расход дорогостоящих материалов и процесс внедрения полученных результатов;
- был установлен обобщенный показатель – плотность материала, позволивший оценивать характеристики по эмпирическим зависимостям;
- проведенные исследования позволили увеличить прочность формуемого материала на 25–35%;
- достоверность результатов подтверждается математической обработкой.

Литература

1. Родионов Н.Н. Электроизоляционный материал на основе фторопласта и кварцевой ткани для электронных приборов СВЧ техники // Электротехника. 2001. № 8. С. 51–54.
2. Радиопрозрачные укрытия радиолокационных станций: [сайт]. Специальное конструкторско-технологическое бюро «Пластик». URL: <http://www.sktb-plastik.ru/144/> (дата обращения: 16.11.2017).
3. Крутов М.М., Трефилов Н.А., Пикуль А.И., Шубин В.А., Панков А.В., Круглов К.И. Многослойные диэлектрические изделия. INTERMATIC – 2014. Ч. 4. МИРЭА. URL: <http://www.conf.mirea.ru/CD2014/pdf/p4/57.pdf> (дата обращения: 13.02.2018).
4. Родионов Н. Н. Прогнозирование старения композиционных полимеров с улучшенными диэлектрическими характеристиками // Пластические массы. 2011. № 10. С. 27–29.
5. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами. // Новые материалы и новые технологии. М.: ВНИИЦентр. 1985 г. Вып. 12. 132 с.
6. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. М.: Химия, 1975. 272 с.
7. Тарнопольский Ю.М., Скудра А.М. Композиционная прочность и деформативность пластиков. Рига.: Зинатне, 1966. 260 с.
8. Гуняев Г. М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. 230 с.
9. Сварка полимерных материалов: справочник / К.И. Зайцев, Л.Н. Мицок, А. В. Богдасhevский и др.; под общ. ред. К.И. Зайцева, Л.Н. Мицок. М.: Машиностроение, 1988. 312 с.
10. Логинова Н. Н., Подлеская Н. К., Кочкина Л. Г. и др. Реологические свойства фторосодержащих полимеров различного состава и строения. // Пластические массы. 1988. №7. С. 24–26.