

4. An Infrared Spectral Library of Automobile Paint Pigments (4000-250 cm<sup>-1</sup>), 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" ГНЦ РФ  
vmaileks65@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 (TMA) 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 препрэга на основе стеклоткани. Определены степени 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:* препрэг, 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 (препрэгам). Необходимое условие обеспечивающее стабильность технологии, а следовательно, и эксплуатационных свойств изделий и деталей, это совершенствование экспериментальной техники и методической базы для контроля их качества [1–3].

Препрэги 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 формированием 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 процессы влияют на характер экспериментальных зависимостей, полученных разными независимыми методами в одинаковых условиях.

Процесс отверждения связующего в образцах препрэга был исследован методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) на приборах швейцарской компании Меттлер Толедо. Методом ДСК были определены температурные и калориметрические характеристики процесса отверждения. Испытания образцов связующего и препрэга проводили при нагревании со скоростями 2,5, 5 и 10 град/мин в интервале температур от минус 70 до 300°C. Изменение вязкоупругих свойств связующего в препрэге при нагревании определяли методом ТМА в режиме DMA при воздействии переменной сжимающей нагрузки [10–12]. Величина нагрузки изменялась от минимального значения 0,1 Н до максимального – 0,3 Н с частотой 1 Гц.

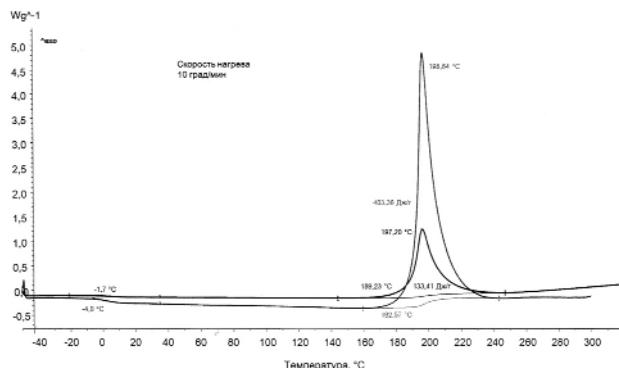


Рис. 1. Результаты ДСК реакции отверждения связующего и препрэга. Скорость нагрева 10 град/мин.

Предварительный анализ методом ДСК при нагревании со скоростью 10 град/мин показал, что реакция отверждения kleевого эпоксидного связующего и образца пропитанного им армирующим наполнителем в заданных условиях протекает в интервале температур от 145 до 240°C (рис. 1). Реакция сопровождается экзотермическим тепловым эффектом с высокой интенсивностью. Значения температуры пиков на кривых ДСК ненаполненного связующего и образца пропитанного им наполнителя близки, а величина теплового эффекта реакции пропорциональна содержанию связующего в образце препрэга [13–14]. Эти показатели допускают предпо-

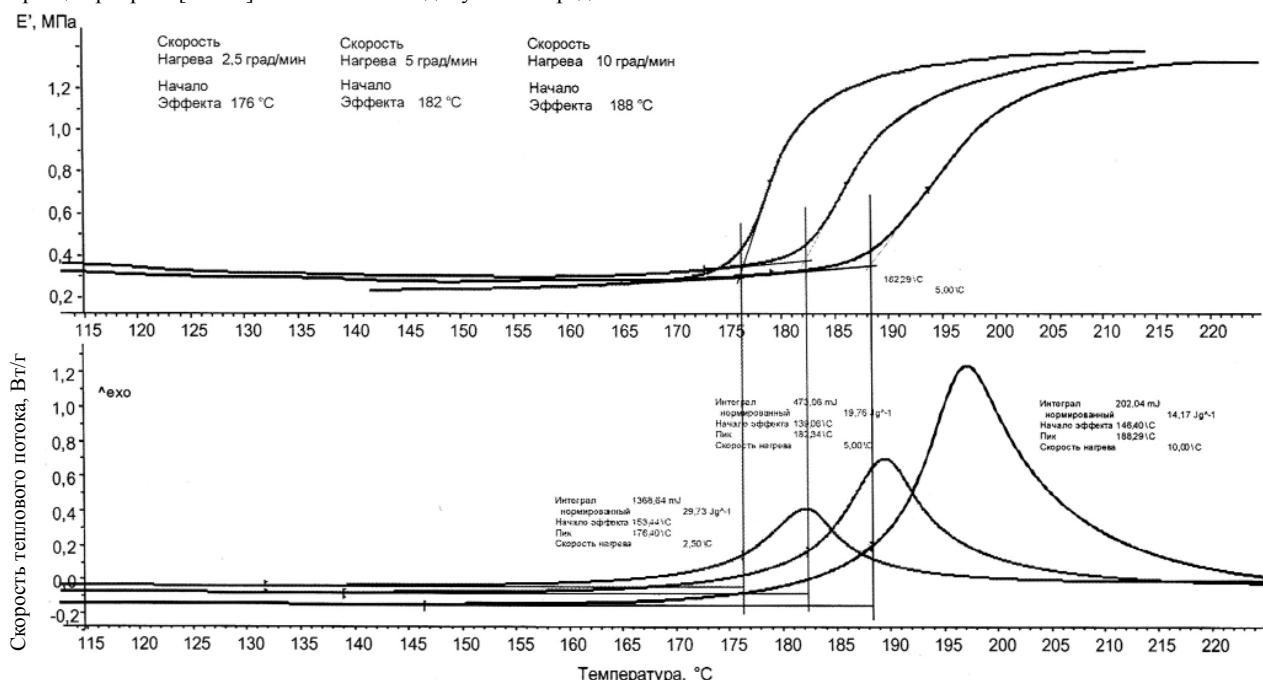


Рис. 2. Определение степени превращения в точке гелеобразования по результатам ДСК и ТМА.

ложение об отсутствии активного химического влияния армирующего наполнителя на процесс отверждения связующего в препрэге. Таким образом, в этом случае сопоставление результатов, полученных методами ТМА и ДСК в одинаковых условиях нагрева достаточно корректно.

Усредненное значение степени превращения в точке гелеобразования было определено при сопоставлении результатов, полученных методами ТМА и ДСК в условиях динамического нагревания со скоростями 2,5, 5 и 10 град/мин. Точку гелеобразования определяли по графику температурной зависимости динамического модуля упругости при сжатии ( $E'$ ) как значение температуры ( $T_{gel}$ ) в точке пересечения касательных, проведенных к прямолинейному участку кривой, предшествующему началу резкого роста  $E'$  и в точке максимальной скорости роста  $E'$ . Степень превращения в точке гелеобразования  $\alpha_{gel}$  рассчитывали как отношение доли теплового эффекта  $\Delta H_{gel}$  (величина площади под кривой ДСК) при температуре гелеобразования к полному тепловому эффекту реакции  $\Delta H_0$ , определяемому по величине полной площади пика под кривой ДСК (рис. 2):

$$\alpha_{gel} = \Delta H_{gel}/\Delta H_0 \quad (1)$$

где:  $\alpha_{gel}$  – степень превращения в точке гелеобразования;  $\Delta H_{gel}$  – тепловой эффект в точке гелеобразования;  $\Delta H_0$  – полный тепловой эффект реакции отверждения.

Полученные экспериментальные результаты ДСК и ТМА были использованы для определения кинетических параметров реакции отверждения связующего. Расчеты проводили по упрощенной схеме, рассматривая процесс отверждения как простую одностадийную реакцию. Исходные данные ДСК для расчета, представляющие собой температурные зависимости скорости теплового потока (тепловой мощности  $W$ , Вт/г), были использованы в дифференциальной форме. Экспериментальные данные ТМА – в интегральной форме, в виде графических зависимостей динамического модуля упругости  $E'$  от температуры. В процессе выполнения расчета из набора, предлагаемого программой Kinetics 3.1 [13–15], в автоматическом режиме был выбран тип реакции:  $n$ -го порядка с автокатализом. Этому типу реакции соответствует уравнение:

$$de/dt = -A \cdot \exp(-E/RT) \cdot e^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot X) \quad (2)$$

где:  $e$  – концентрация реагентов;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – порядок реакции;  $K_{\text{cat}}$  – константа автокатализа;  $X$  – концентрация конечного продукта (степень превращения).

Критерием при выборе оптимального типа реакции служила минимальная сумма отклонений расчетных значений от экспериментальных, рассчитанная с применением метода наименьших квадратов. Результаты расчета кинетических параметров приведены в таблице 1. Значения кинетических параметров реакции отверждения, рассчитанные по результатам ДСК для образцов ненаполненного связующего и препрега, практически совпадают. Это еще раз подтверждает отсутствие химического влияния поверхности наполнителя на процесс отверждения связующего. Для расчета кинетических параметров по результатам термомеханического анализа экспериментальные данные были получены только на об-

разах препрега. Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, полученные по данным ТМА, выше значений, полученных калориметрическим методом. На рисунках 3 и 4 приведены экспериментальные графические результаты ДСК и ТМА (точки на графике) в сравнении с расчетными значениями (сплошные линии). Различие между этими зависимостями можно объяснить тем, что на самом деле реакция протекает по более сложной схеме. Как показывает опыт, наилучшим образом совпадают расчетные и экспериментальные данные при рассмотрении процесса отверждения как 3-х стадийной реакции [15].

На рисунке 5 приведены рассчитанные по программе Kinetics 3.1 прогнозируемые результаты ДСК и ТМА в формате температурных зависимостей, соответственно, калориметрической (пунктир) и реологической (сплошная линия) степени превращения (конверсии). При сравнении результатов выяв-

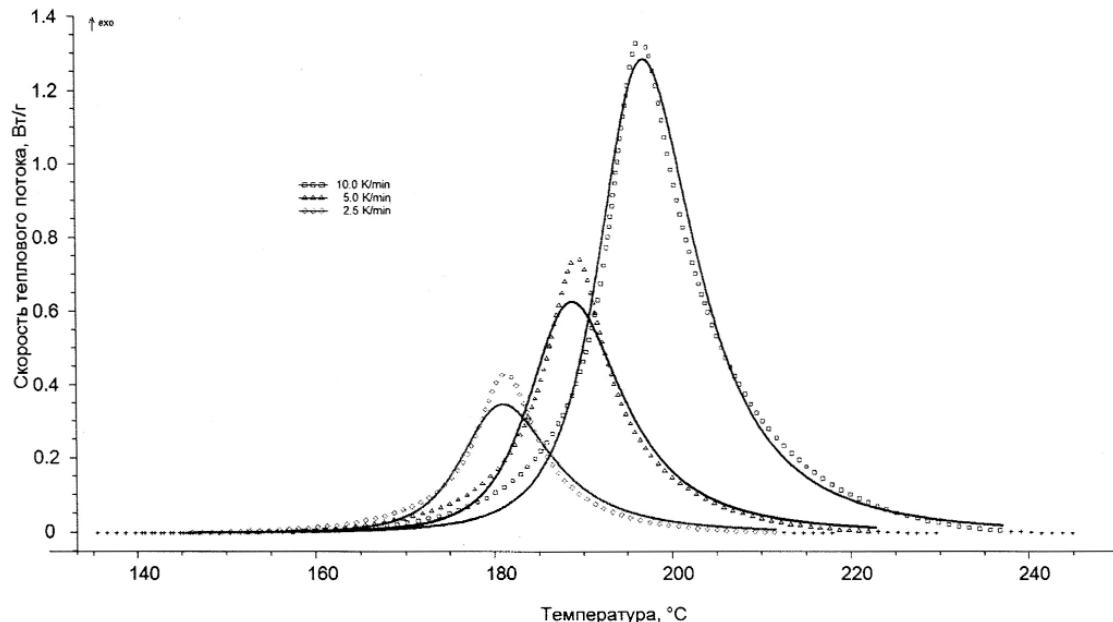


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные кинетические кривые реакции отверждения связующего в препреге по результатам ДСК.

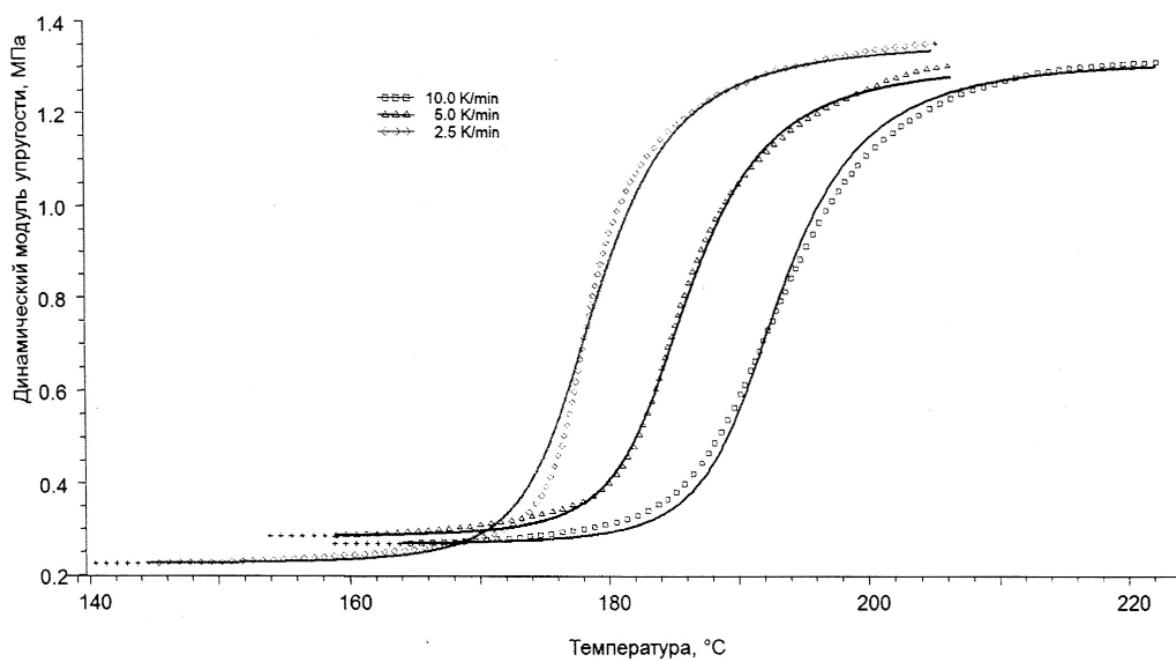
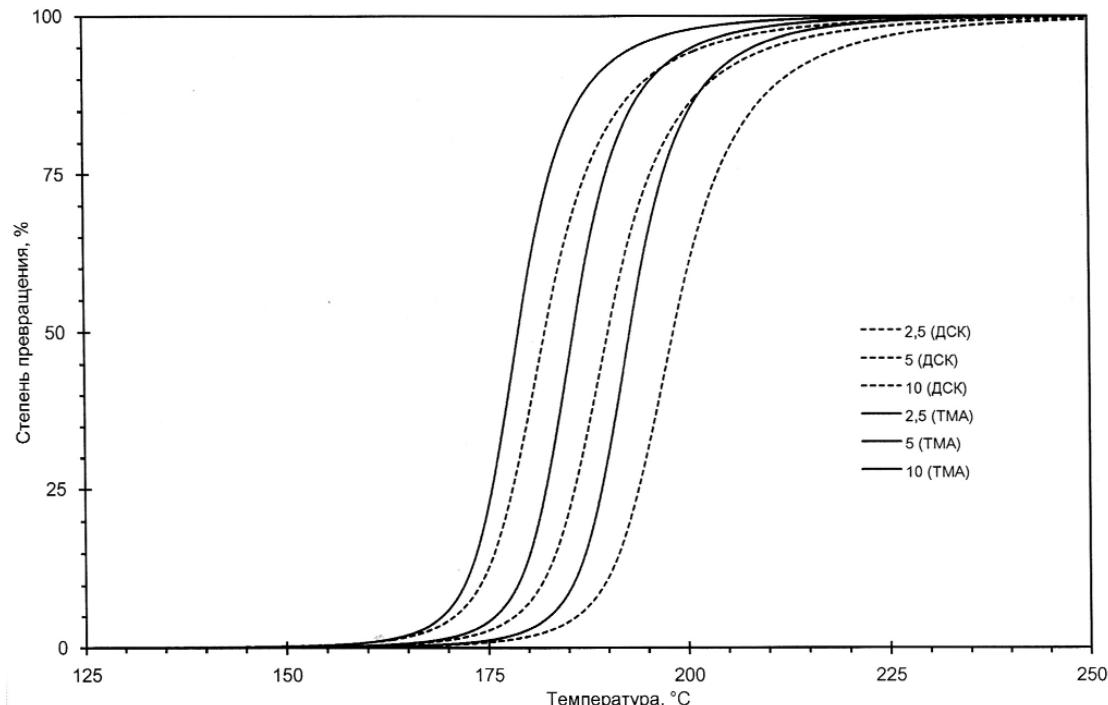


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные кинетические кривые реакции отверждения связующего в препреге по результатам ТМА.



**Рис. 5. Расчетные значения температурных зависимостей степени превращения, полученных по результатам ТМА (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) при нагревании со скоростями 2,5, 5 и 10 град/мин.**

лено, что характер этих зависимостей различается. Рост жесткости формирующейся полимерной матрицы опережает изменение теплоты отверждения, которое обычно связывают с расходованием функциональных групп реагентов в ходе реакции. Эту особенность следует учитывать при формировании температурно-временного режима отверждения. Для достижения максимально возможной степени превращения в условиях интенсивного тепловыделения рекомендуется стадию гелеобразования проводить в мягком режиме, используя изотермическую выдержку при умеренно повышенной температуре, а затем провести, по возможности, достаточно быстрый переход к конечной температуре для прохождения завершающей стадии отверждения.

**Табл. 1. Формальные кинетические параметры отверждения связующего в препреге.**

Кинетические параметры	Значения кинетических параметров		
	По результатам ТМА препрег	По результатам ДСК препрег	связующее
$\log(K_0, \text{с}^{-1})$	15,56	13,08	12,84
Энергия активации $E, \text{кДж/моль}$	166,89	146,78	146,40
Порядок реакции $n$	1,96	2,12	2,19
Константа автокатализа $\log K_{\text{cat}}$	2,11	2,10	2,32
Модель реакции	Реакция $n$ -го порядка с автокатализом по компоненту В		

### Литература

- 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.
- Бузник В.М., Каблов Е.Н. Технологии получения и адаптации материалов для применения в Арктике // V Междунар. конференция-школы по химической технологии: сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. г. Волгоград, 16-20 мая 2016. С. 9-10.
- Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи //Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932-2002. М.: МИСИС - ВИАМ. 2002. С. 23-47.
- Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 4. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2016).
- Антофеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексашин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11ТР // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.01.2017).
- Способ изготовления деталей из полимерных композиционных материалов: пат. 2574269 Рос. Федерация; опубл. 14.11.14.
- Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И. и др. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. С. 164-176.
- Мийченко И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. С. 70-89.
- Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы //Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. № 1. С. 3-12.
- Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 231-242.
- Дементьев Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 2. С. 19-21.
- Мурашов В.В., Косарина Е.И. Генералов А.С. Контроль качества авиационных деталей из полимерных и композиционных материалов и многослойных kleenых конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3. С. 65-70.
- Антофеева Н.В., Алексашин В.М., Столянков Ю.В. Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов //Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 3. С. 176-184.
- Антофеева Н.В., Алексашин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков //Приложение к журналу "Все материалы. Энциклопедический справочник". 2012. №4. С. 18-27.
- Куцевич К.Е., Алексашин В.М., Петрова А.П., Антофеева Н.В. Исследование кинетики реакций отверждения kleевых связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 27-31.