

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 54.03

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПРЕПРЕГОВ МЕТОДОМ ДСК

© А. А. Шимкин, А. М. Сафронов¹

Статья поступила 1 июня 2015 г.

При производстве высококачественных изделий из полимерных композиционных материалов важен контроль качества связующих и препрегов. Для этого широко применяют дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Контролируемые показатели — энтальпия реакции отверждения и температура стеклования неотвержденной матрицы. Проведено сравнение характеристик с точки зрения влияния на них изменений, протекающих со временем в полимерном связующем, а также погрешности определения. На основании литературных данных определены величины изменения показателей при различной степени отверждения. Установлено, что оптимальный параметр — температура стеклования, характеризующаяся лучшей воспроизводимостью по сравнению с энтальпией реакции отверждения.

Ключевые слова: контроль качества; полимерные связующие; препреги; дифференциальная сканирующая калориметрия; температура стеклования; энтальпия реакции отверждения.

Благодаря уникальным потребительским свойствам полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все более широкое применение не только в авиации и космонавтике, но и в строительстве, медицине, на транспорте и в других областях [1].

Способы производства изделий из ПКМ можно разделить на две группы: пропитка армирующего наполнителя связующим и формование препрега. Поэтому контроль качества связующих и препрегов [2, 3], важнейший компонент которого — степень отверждения связующего, очень важен.

Для этой цели уже несколько десятилетий широко применяют дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) [4, 5], при этом контролируемые показатели — энтальпия реакции отверждения и температура стеклования, косвенно связанная со степенью отверждения. Цель работы — оценка влияния на эти показатели изменений, протекающих со временем в полимерном связующем, а также погрешностей их определения.

Подавляющее большинство исследований посвящено изучению свойств отвержденных связующих. Таким образом, под температурой стеклования часто понимают характеристику отвержденного или частич-

но отвержденного связующего или пластика. Этот показатель играет большую роль при определении верхней температурной границы эксплуатации материала и применяется при контроле качества ПКМ. В то же время температуру стеклования неотвержденного связующего (которая зачастую ниже комнатной температуры) используют для контроля качества связующих и препрегов. В настоящей работе рассматривали именно последний параметр — температуру стеклования связующего при низких степенях отверждения.

Считают, что энтальпия реакции отверждения связующих связана с количеством реакционноспособных групп, т.е. со степенью отверждения α [4]:

$$\Delta H = (1 - \alpha)\Delta H_0, \quad (1)$$

где ΔH и ΔH_0 — энтальпии отверждения связующих и полностью непрореагировавшего («свежего») образца. Очевидно, что при изменении степени отверждения на 1 % энтальпия реакции меняется также на 1 %.

При выводе уравнения (1) принято допущение: механизм реакции одинаков при любых значениях α . Не учитывается также то, что ввиду стерических факторов и из-за увеличения вязкости системы на конечных стадиях отверждения некоторые реакционно-способные группы остаются непрореагировавшими. Тем не менее данный подход, в частности из-за про-

¹ Всероссийский НИИ авиационных материалов, Москва, Россия; e-mail: alexshimkin@gmail.com; shimkinaa@viam.ru

Таблица 1. Температура стеклования и энтальпия отверждения различных партий связующего ВСЭ-1212 и препрега ВКУ-25

Партия		$T_g, ^\circ\text{C}$		$\Delta H, \text{Дж/г}$	
ВСЭ-1212	ВКУ-25	ВСЭ-1212	ВКУ-25	ВСЭ-1212	ВКУ-25
C-1	П-1	–13,5	–3,8	379,4	76,8
C-2	П-2	–11,6	–0,8	376,0	109,3
C-3	П-3	–12,3	–1,1	371,7	101,0
C-4	П-4	–12,3	1,0	360,1	70,4
C-5	П-5	–12,0	–2,7	364,9	64,3
C-6	П-6	–13,3	3,4	365,7	69,6
C-7	П-7	–10,2	–2,2	365,5	95,8
C-8	П-8	–10,7	–1,5	358,8	94,5
C-9	П-9	–11,4	–3,0	368,5	99,1
C-10	П-10	–12,6	–1,2	366,9	102,2
C-11	П-11	–11,3	0,4	346,5	108,4
C-12		–10,6		348,6	
C-13		–11,2		368,3	
C-14		–11,0		349,5	
C-15		–14,6		395,5	
C-16		–7,1		394,7	
C-17		–9,1		384,7	
C-18		–8,9		383,0	
C-19		–12,4		417,2	
C-20		–7,0		385,4	
C-21		–6,5		402,4	
C-22		–14,3		375,2	
C-23		–12,3		396,2	
C-24		–12,1		379,5	
C-25		–7,3		365,1	
Среднее значение		–11,0	–1,0	374,8	90,1
Стандартное отклонение		2,2	1,9	17,1	15,8

стоты расчетов, получил широкое распространение, и для низких степеней отверждения выражение (1) представляется вполне справедливым.

Зависимость температуры стеклования полимера T_g от степени отверждения α может быть выражена широко применяющимся модифицированным уравнением ДиБенедетто [4]:

$$T_g - T_{g0} = \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha}, \quad (2)$$

где λ — параметр, принимающий значения от 0 до 1; T_{g0} и $T_{g\infty}$ — температуры стеклования исходной и полностью отвержденной системы.

Для малых степеней отверждения уравнение (2) можно преобразовать к виду

$$T_g - T_{g0} \approx \lambda\alpha(T_{g\infty} - T_{g0}). \quad (3)$$

Линейная зависимость выполняется для степеней отверждения вплоть до 30 % [6], поэтому применение уравнения (3) для контроля качества неотвержденных связующих и препрегов вполне оправдано.

Используя литературные данные [7–10] и уравнение (3), можно оценить изменение температуры стеклования при изменении степени отверждения на 1 %. Оно составит 0,4–1,3 °C (по другим уравне-

ниям, аппроксимирующим зависимости температуры стеклования от степени отверждения [6, 7, 11, 12–14], — 0,7–1,5 °C).

Для стандартных приборов ДСК погрешность определения температуры не превышает 1 °C, что подтверждают данные межлабораторных испытаний, приведенные в международных стандартах ASTM (стандартные отклонения повторяемости значений температуры стеклования и воспроизводимости — в среднем 0,6 и 1,2 °C) [15, 16]. В то же время погрешность определения энтальпии ДСК-методом обычно оценивают в 3 %. Однако коэффициенты вариации повторяемости значений энтальпии и воспроизводимости составляют в среднем 7,8 и 15,0 % [17, 18]. При этом в случае препрегов из-за нестабильности содержания связующего погрешность определения энтальпии реакции отверждения может быть значительно выше [19].

При определении температуры стеклования важно учитывать, что ее повышение может быть вызвано не только химической реакцией, но и физическим старением полимера (структурной релаксацией) [20]. При этом рост температуры стеклования не сопровождается изменением энтальпии реакции отверждения (а следовательно, жизнеспособности материала), а на ступени кривой ДСК, соответствующей пере-

Таблица 2. Изменения температуры стеклования и энтальпии отверждения различных партий препрега ВКУ-25 в процессе хранения (R^2 — коэффициент детерминации для линейной регрессии)

Срок хранения, сут	Партия					
	П-1		П-8		П-11	
	T_g , °C	ΔH , Дж/г	T_g , °C	ΔH , Дж/г	T_g , °C	ΔH , Дж/г
0	–3,8	76,8	–1,5	94,5	1,2	108,4
3	–0,4	69,8	1,4	104,3	4,7	30,1
4	2,4	60,2	2,6	109,8	3,4	47,0
5	2,9	68,7	3,0	108,2	4,3	38,5
6	4,4	65,4	5,7	89,1	6,3	68,4
7	5,4	76,7	6,6	113,8	6,5	59,7
8	5,5	69,3	5,6	99,2	6,6	51,0
9	7,2	61,3	7,9	74,3	8,3	39,6
R^2	0,97	0,15	0,95	0,09	0,90	0,27

ходу стеклования, появляется эндотермический пик релаксации.

Исследовали эпоксидное связующее ВСЭ-1212 (ТУ 1-595-12-1068–2009) и препрег ВКУ-25 на основе этого связующего и однонаправленного углеродного наполнителя (ТУ 1-595-25-1133–2011). Определение температуры стеклования и энтальпии реакции отверждения проводили на дифференциальных сканирующих калориметрах теплового потока Netzsch DSC 204 F1 и Mettler Toledo DSC822^c при нагревании образцов массой 5 – 10 (для связующих) и 10 – 20 мг (для препрегов) от – 50 до 320 °C со скоростью 10 °C/мин в атмосфере азота (чистота 99,999 %, скорость потока 50 – 80 мл/мин). Температуру стеклования определяли в средней точке перехода [21]. В связи с тем, что она (для связующего) существенно ниже комнатной температуры, предварительный цикл нагревания-охлаждения не проводили.

В табл. 1 представлены результаты контроля качества различных партий связующего ВСЭ-1212, произведенного в 2013 – 2014 гг. Стандартное отклонение температуры стеклования составило 2,2 °C, а коэффициент вариации для энтальпии реакции отверждения — 4,6 %.

Препрег ВКУ-25 (см. табл. 1) изготовили из одной партии ВСЭ-1212 (С-15). Видно, что средняя температура стеклования возросла на 10 °C, что, по-видимому, вызвано дополнительной тепловой обработкой в процессе производства. При этом стандартное отклонение T_g практически не изменилось и составило 1,9 °C. В то же время коэффициент вариации для энтальпии реакции отверждения увеличился почти в четыре раза — до 17,5 %.

В дальнейшем исследовали три образца препрега в процессе хранения при температуре 25 ± 5 °C (табл. 2). Установили, что температура стеклования увеличивается прямо пропорционально времени хранения (средний $R^2 = 0,94$, среднеквадратичная ошибка — 0,73 °C). В то же время зависимость энтальпии реакции отверждения от времени хранения выражена слабо ($R^2 = 0,17$). Поэтому определение зависимости T_g от степени отверждения не проводили.

Низкая воспроизводимость энтальпии отверждения в случае препрегов связана, по-видимому, с использованием негомогенных образцов (препреги по своей природе негомогенны) малого размера, что чрезвычайно затрудняет отбор представительной пробы. Решить проблему можно, усредняя результаты нескольких параллельных измерений, определяя содержание связующего в образце после испытания (например, методом термогравиметрии [22]) или экстрагируя связующее подходящим растворителем [23]. В последнем случае необходимо удостовериться в полноте экстракции, а также в том, что процедура не меняет свойств связующего.

Таким образом, на основании полученных результатов и литературных данных можно сделать вывод, что для контроля качества связующих ПКМ можно использовать как энтальпию реакции отверждения, так и температуру стеклования, при этом последний показатель характеризуется несколько лучшей воспроизводимостью. Наиболее оптимальный показатель при оценке качества препрегов (в связи с трудностями отбора представительной пробы) — температура стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. — СПб.: HOT, 2009.
2. Каблов Е. Н. Контроль качества материалов — гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники / Авиационные материалы и технологии: Сб. науч. тр. — М.: ВИАМ, 2001. С. 3 – 8.
3. Physical, chemical, and thermal analysis of thermoset resins / In Characterization and failure analysis of plastics. 2003. Materials Park: ASM International. P. 89 – 104.
4. Hale A. Thermosets / In Handbook of thermal analysis and calorimetry. 2002. Vol. 3. P. 295 – 354.
5. Burlett D. J. Quality control / In Handbook of thermal analysis and calorimetry. 2008. Vol. 5. P. 695 – 732.
6. Stutz H., Illers K.-H., Mertes J. A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers / J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1990. Vol. 28. N 9. P. 1483 – 1498.
7. Pascault J. P., Williams R. J. J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers / J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1990. Vol. 28. N 1. P. 85 – 95.
8. Enns J. B., Gillham J. K. Time – temperature – transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets / J. Appl. Polym. Sci. 1983. Vol. 28. N 8. P. 2567 – 2591.

9. **Pascault J. P., Williams R. J. J.** Relationships between glass transition temperature and conversion / *Polym. Bull.* 1990. Vol. 24. P. 115 – 121.
10. **Сенчихин И. Н., Сотникова Е. Ф., Жаворонок Е. С., Киселев М. Р., Чалых А. Е.** Исследование отверждения эпоксиаминных смесей в присутствии активного разбавителя методом ДСК / *Успехи в химии и химической технологии.* 2007. Т. XXI. № 3(71). С. 77 – 81.
11. **Boey F. Y. C., Song X. L., Rath S. K., Yue C. Y.** Cure reaction for modified diallylbisphenol A/diaminodiphenylsulfone/bismaleimide / *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 85. N 2. P. 227 – 235.
12. **Boey F. Y. C., Qiang W.** Glass-transition temperature — conversion relationship for an epoxy-hexahydro-4-methylphthalic anhydride system / *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 78. N 3. P. 511 – 516.
13. **Park I.-K., Lee D.-S., Nam J.-D.** Equivalent processing time analysis of glass transition development in epoxy/carbon fiber composite systems / *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 84. N 1. P. 144 – 154.
14. **Stephan F., Fit A., Duteurtre X.** In-process control of epoxy composite by microdielectrometric analysis / *Polym. Eng. Sci.* 1997. Vol. 37. N 2. P. 436 – 449.
15. **ASTM D3418-12e1.** Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
16. **ASTM E1356-08(2014).** Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2014.
17. **ASTM E2160-04(2012).** Standard test method for heat of reaction of thermally reactive materials by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
18. **ASTM E793-06(2012).** Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
19. **Антофеева Н. В., Комарова О. А., Павловский К. А., Алексахин В. М.** Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр / *Труды ВИАМ.* 2014. № 2.
20. **Odegard G. M., Bandyopadhyay A.** Physical aging of epoxy polymers and their composites / *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2011. Vol. 49. N 24. P. 1695 – 1716.
21. **ГОСТ Р 55135–2012 (ИСО 11357-2:1999).** Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Ч. 2. Определение температуры стеклования. — М.: Стандартинформ, 2014.
22. **Noël D., Hechler J.-J., Cole K. C., Chouliotis A., Overbury K. C.** Quantitative thermal characterization of carbon-epoxy composites using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis / *Thermochim. Acta.* 1988. Vol. 125. P. 191 – 208.
23. **Siddiqui A. O., Sudher P., Murthy B. V. S. R.** Cure kinetics modeling of cyanate-ester resin system / *Thermochim. Acta.* 2013. Vol. 554. P. 8 – 14.
5. **Burlett D. J.** Quality control / In *Handbook of thermal analysis and calorimetry.* 2008. Vol. 5. P. 695 – 732.
6. **Stutz H., Illers K.-H., Mertes J.** A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers / *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1990. Vol. 28. N 9. P. 1483 – 1498.
7. **Pascault J. P., Williams R. J. J.** Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers / *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1990. Vol. 28. N 1. P. 85 – 95.
8. **Enns J. B., Gillham J. K.** Time – temperature – transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets / *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. Vol. 28. N 8. P. 2567 – 2591.
9. **Pascault J. P., Williams R. J. J.** Relationships between glass transition temperature and conversion / *Polym. Bull.* 1990. Vol. 24. P. 115 – 121.
10. **Сенчихин И. Н., Сотникова Е. Ф., Жаворонок Е. С., Киселев М. Р., Чалых А. Е.** Исследование отверждения эпоксиаминных смесей в присутствии активного разбавителя методом ДСК [Investigation by DSC of the cure of epoxy compounds in the presence of reactive diluents] / *Усп. Khimii Khim. Tekhnol.* 2007. Vol. XXI. N 3(71). P. 77 – 81 [in Russian].
11. **Boey F. Y. C., Song X. L., Rath S. K., Yue C. Y.** Cure reaction for modified diallylbisphenol A/diaminodiphenylsulfone/bismaleimide / *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 85. N 2. P. 227 – 235.
12. **Boey F. Y. C., Qiang W.** Glass-transition temperature — conversion relationship for an epoxy-hexahydro-4-methylphthalic anhydride system / *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 78. N 3. P. 511 – 516.
13. **Park I.-K., Lee D.-S., Nam J.-D.** Equivalent processing time analysis of glass transition development in epoxy/carbon fiber composite systems / *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 84. N 1. P. 144 – 154.
14. **Stephan F., Fit A., Duteurtre X.** In-process control of epoxy composite by microdielectrometric analysis / *Polym. Eng. Sci.* 1997. Vol. 37. N 2. P. 436 – 449.
15. **ASTM D3418-12e1.** Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
16. **ASTM E1356-08(2014).** Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2014.
17. **ASTM E2160-04(2012).** Standard test method for heat of reaction of thermally reactive materials by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
18. **ASTM E793-06(2012).** Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization by differential scanning calorimetry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
19. **Антофеева Н. В., Комарова О. А., Павловский К. А., Алексахин В. М.** Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр [Practice of application of the calorimetric control reactionary ability prepreg KМУ-11tr] / *Труды ВИАМ.* 2014. N 2 [in Russian].
20. **Odegard G. M., Bandyopadhyay A.** Physical aging of epoxy polymers and their composites / *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2011. Vol. 49. N 24. P. 1695 – 1716.
21. **State Standard GOST R 55135–2012 (ISO 11357-2:1999).** Plastmassy. Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya (DSK). Ch. 2. Opredelenie temperatury steklovaniya [Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 2. Determination of glass transition temperature]. — Moscow: Standartinform, 2014. [in Russian].
22. **Noël D., Hechler J.-J., Cole K. C., Chouliotis A., Overbury K. C.** Quantitative thermal characterization of carbon-epoxy composites using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis / *Thermochim. Acta.* 1988. Vol. 125. P. 191 – 208.
23. **Siddiqui A. O., Sudher P., Murthy B. V. S. R.** Cure kinetics modeling of cyanate-ester resin system / *Thermochim. Acta.* 2013. Vol. 554. P. 8 – 14.

REFERENCES