Проценко А. Е., Телеш В. В.
A. E. Protsenko, V. V. Telesh

**УПРАВЛЕНИЕ АНИЗОТРОПИЕЙ И ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
СТЕКЛОПЛАСТИКА ЛОКАЛЬНЫМ ИНГИБИРОВАНИЕМ ПРОЦЕССА
ОТВЕРЖДЕНИЯ**

**HANDLING ANISOTROPY AND STRENGTH OF FIBER-REINFORCED PLASTIC VIA
LOCAL INHIBITION OF THE CURING PROCESS**

Проценко Александр Евгеньевич – аспирант, старший преподаватель кафедры технологии переработки нефти и полимеров Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27. E-mail: protsenko.ae@yandex.ru.

Mr. Alexander E. Protsenko – a postgraduate, Senior Lecturer at the Department of Technology of Oil and Polymers Processing, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomolsk-on-Amur); 27, Lenin Str., Komsomolsk-on-Amur, 681013. E-mail: protsenko.ae@yandex.ru.

Телеш Василий Васильевич – кандидат химических наук, профессор кафедры технологии переработки нефти и полимеров, декан факультета экологии и химической технологии Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27. E-mail: fnh@knastu.ru.

Mr. Vasilij V. Telesh – PhD in Chemistry, Professor, Department of Technology of Oil and Polymers Processing, Dean of the Faculty of the Ecology and Chemical Technology, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomolsk-on-Amur); 27, Lenin Str., Komsomolsk-on-Amur, 681013. E-mail: fnh@knastu.ru.

Аннотация. Показана возможность увеличения прочностных свойств ПКМ, уменьшения анизотропии прочности при статическом изгибе. Полученный эффект достигается за счёт локального ингибирования пакета препрега. При отверждении препрегов методом вакуум-автоклавного формования гелеобразование прослоек наступает позже, чем у трёхслойных пакетов препрега, между которыми они находятся. Увеличение прочности на изгиб и уменьшение анизотропии связаны с возможностью свободной усадки трёхслойных пакетов препрегов.

Summary. The authors study the possibility of increasing the polymer composite material strength, of reducing anisotropy of cross-breaking strength. The effect is achieved due to local inhibition of prepreg package. During the prepreg curing process by the vacuum-autoclave method, the inlay gelling action occurs later than in three-layer prepreg packets though they are located between them. The processes of increasing cross-breaking strength and of reducing the anisotropy are associated with the possibility of free shrinkage of three-layer prepreg packets.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, ингибитор, гелеобразование, диэлектрический анализ, анизотропия.

Key words: polymer composite materials, inhibitor, gelling action, dielectric analysis, anisotropy.

УДК 678.5.046

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), сочетающие в себе ряд ценных эксплуатационных и технологических характеристик, сегодня являются востребованными в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленного производства. Наиболее широкое применение для производства ответственных конструкционных деталей из ПКМ нашла технология вакуум-автоклавного формования [1].

При производстве толстостенных изделий из полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих горячего отверждения наблюдается возникновение температурного градиента по толщине препрега, обусловленное низкой теплопроводностью материала препрега и экзотермичностью процесса отверждения. Это приводит к различию скоростей послойного отверждения и, как следствие, к неравномерной усадке, ухудшению прочностных свойств, их анизотропии.

Для выравнивания скоростей отверждения по толщине препрега в работе [2] был предложен метод послойного ингибирования связующего горячего отверждения марки ЭДТ-69Н. В ней авторами показано, что при оптимальном содержании ингибитора в препреге, обеспечивающем одновременность начала процесса гелеобразования, наблюдалось увеличение прочностных свойств на 10 – 12 %.

В работах [3; 4; 5] представлены результаты исследований усадки в полимерных композиционных материалах на основе термореактивных смол. В [6] показано, что объёмная усадка от времени отверждения для связующих марок ЭД-20 и DER-332 составила в точке гелеобразования 44 и 79 % от всей усадки при отверждении соответственно.

Так как точка гелеобразования соответствует потере текучести и образованию твёрдой фазы, а усадочные явления, приводящие в конечном итоге к возникновению внутренних напряжений, велики, то представлялось интересным получение и исследование образцов многослойных препрегов, содержащих ингибитор только в отдельных слоях (прослойках), отверждающихся после пакетов, между которыми они расположены.

Материалы и методы

Материалы

В работе проводилось исследование армированных пластиков на основе термореактивного связующего горячего отверждения. В качестве наполнителя композиционного материала использовалась конструкционная стеклоткань марки Т-10, из которой готовился препрег посредством пропитки многокомпонентным эпоксидным связующим ЭДТ-69Н [7].

Полученные препреги укладывались с углом армирования 0° на оснастку лабораторного автоклава (см. рис. 1) в виде пластин. Формование проводилось методом вакуум-автоклавного формования с использованием эластичной диафрагмы.

Рис. 1. Лабораторный автоклав

Отверждение стеклопластика проводилось по следующему режиму: создание вакуума 0,01 МПа при комнатной температуре, нагрев со скоростью $2,4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до достижения температуры отверждения $120\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей подачей давления 0,2 МПа, отключением вакуум-

ной системы и сообщением её с атмосферой. Выдержка при температуре отверждения осуществлялась в течение 240 мин, после чего изделие охлаждалось до комнатной температуры.

В качестве ингибитора отверждения использовалась соль хлорида никеля в спирто-ацетоновой смеси (1,5:1).

Диэлектрический анализ

В процессе формования стеклопластиков осуществлялся мониторинг изменения диэлектрических данных [8] с помощью прибора NETZSCH DEA 320\10. Частота возбуждения электромагнитных колебаний составляла 10 кГц. Датчики типа «гребёнка» NETZSCH IDEX с расстоянием электродов 100 мкм помещались в препрег в процессе выкладки. Препрег условно разбивали на 4 пакета по 3 слоя в каждом и 3 однослойные ингибированные прослойки между пакетами. Для мониторинга процесса отверждения связующего в слоях препрега использовали 7 сенсоров, расположение которых представлено на рис. 2.

Рис. 2. Схема интегрирования диэлектрических датчиков в препрег

Точка гелеобразования

Точка гелеобразования определялась по графикам зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени как точка перегиба [2].

Энергия активации

Энергия активации реакции отверждения эпоксидного связующего определялась по изотермической части графика зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени при различных температурах отверждения.

Разрушающий контроль

Все полученные стеклопластики подвергались разрушающему контролю с целью определения пределов прочности при сжатии (ГОСТ 4651-82), изгибе (ГОСТ 4648-71), растяжении (ГОСТ 11262-80).

Образцы для испытаний изготавливались резкой абразивным диском (в случае образцов простой формы) и фрезерованием для изготовления сложных профилей. Исследование анизотропии прочностных свойств проводилось на основе метода определения предела прочности при статическом изгибе (ГОСТ 4648-71), отличающегося тем, что из отформованного образца (см. рис. 3) вырезались пластины, нумеровались, нечётные номера испытывались посредством приложения нагрузки, сонаправленной с нагревом (снизу), а к чётным прикладывалась нагрузка в направлении, противоположном нагреву (сверху).

Рис. 3. Схема отверждения образца препрега

Согласно полученным данным рассчитывали анизотропию прочностных свойств (α):

$$\alpha = \frac{\sigma_{\text{сн}} - \sigma_{\text{св}}}{\sigma_{\text{сн}}} \cdot 100 \%,$$

где $\sigma_{\text{сн}}$ и $\sigma_{\text{св}}$ – пределы прочности при изгибе при приложении нагрузки снизу и сверху соответственно.

Механические испытания проводились на испытательной машине INSTRON 3382.

Экспериментальная часть

Для оценки степени анизотропии изготавливался стеклопластик по вышеприведённому режиму формования. В процессе отверждения вёлся мониторинг диэлектрических характеристик материала (см. рис. 4).

Рис. 4. Зависимости тангенсов угла диэлектрических потерь от времени в процессе отверждения стеклопластика СТ-69Н

На графиках наблюдается значительный разброс времени гелеобразования по толщине препрега, что является следствием наличия температурного градиента по толщине образца.

Для оценки количества ингибитора, необходимого для введения в прослойки препрега (см. рис. 2), была проведена серия экспериментов в лабораторном автоклаве по отверждению эталонных образцов с различным содержанием NiCl_2 в прослойках.

На основе полученных данных был построен калибровочный график сдвига времени гелеобразования (Δt) для ингибированных прослоек в зависимости от содержания в них NiCl_2 (см. рис. 5).

Полученная зависимость позволяет на основе диэлектрических характеристик процесса отверждения немодифицированных образцов препрега определить необходимое количество ингибитора, которое требуется ввести в прослойки, чтобы обеспечить запаздывание гелеобразования связующего в прослойках относительно прилегающих к ним слоёв препрега.

Время сдвига точки гелеобразования прослойки (Δt) рассчитывалось согласно формуле

$$\Delta\tau = \tau_b - \tau_{пр} + \tau,$$

где τ_b – время гелеобразования более холодного пакета препрега, с которым контактирует прослойка; $\tau_{пр}$ – время гелеобразования прослойки; τ – дополнительное время сдвига точки гелеобразования прослойки, необходимое для достижения оптимальных свойств пластика (1 мин).

Рис. 5. Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации ингибитора NiCl₂ в прослойках препрега СТ-69Н

На основании данных, полученных из калибровочного графика (см. рис. 5), и диэлектрических характеристик процесса отверждения неингибированного образца СТ-69Н был составлен пятнадцатислойный образец со следующим содержанием ингибитора NiCl₂ в прослойках: 1 – 0,8 %, 2 – 0,6 %, 3 – 0,4 %.

Диэлектрический анализ процесса отверждения такого образца представлен на рис. 6.

Рис. 6. Диэлектрические данные отверждения стеклопластика с ингибированными прослойками

Результаты и обсуждения

Все пластики, полученные по методикам, представленным в данной работе, были подвергнуты разрушающему контролю для оценки степени влияния введения ингибитора на прочностные показатели. Результаты прочностных испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сводная таблица результатов прочностных испытаний

Стеклопластик	Прочностные характеристики		
	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа *
СТ-69Н	314,3	404,4	429,6 (468,9)
СТ-69Н + ингибитор в прослойках	351,7	463,7	505,7 (510,3)

* Указаны значения при приложении нагрузки сверху, в скобках – снизу.

Согласно данным, представленным в табл. 1, стеклопластик СТ-69Н, время гелеобразования прослоек которого было сдвинуто на 1 мин, показывает приращение предела прочности при изгибе на 17,7 % при приложении нагрузки сверху и 8,8 % – при приложении нагрузки снизу. Использование ингибированных прослоек способствует увеличению предела прочности при сжатии и растяжении на 11,9 % и 14,7 % соответственно.

Также отмечается, что при исследовании предела прочности при статическом изгибе наблюдается неоднородность свойств материала – анизотропия прочности, которая составляет 8,4 %. Использование ингибирующих прослоек также положительным образом сказывается на однородности прочностных характеристик и показывает анизотропию на уровне 0,9 %.

Полученные результаты увеличения прочности на изгиб и уменьшения анизотропии связаны с возможностью свободной усадки трёхслойных пакетов препрегов при отверждении в случае использования ингибированных прослоек.

Заключение

В данной работе показана возможность улучшения механических свойств полимерных композиционных материалов – прочности на сжатие, растяжение и изгиб, а также анизотропии прочности за счёт применения ингибитора отверждения.

Разработанная методика позволяет создать условия для свободной усадки связующего отдельных пакетов препрега посредством ввода ингибитора отверждения NiCl_2 только в отдельные слои-прослойки. Данная методика является перспективной и не требует значительной модернизации технологического режима получения стеклопластика.

В целом, представленная методика может быть успешно реализована в технологии вакуум-автоклавного формования для получения изделий из ПКМ с улучшенными прочностными свойствами и повышенной формостабильностью.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31294 мол_а; Министерства образования и науки РФ, Гос. Задание «КнАГТУ» 2014/68 №3770.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ / А. В. Хрульков [и др.] // Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»); под общ. ред. Акад. РАН, проф. Е. Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2012. – С. 292-301.

2. Проценко, А. Е. Ингибирование и катализ как метод улучшения свойств стеклопластика / А. Е. Проценко, В. В. Телеш // Механика композитных материалов. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 1-8.
3. Shu Minakuchi In situ characterization of direction-dependent cure-induced shrinkage in thermoset composite laminates with fiber-optic sensors embedded in through-thickness and in-plane directions // Journal of composite materials. – 2015. – Vol. 49(9). – P. 1021-1034.
4. Межиковский, С. М. Химическая физика отверждения олигомеров / С. М. Межиковский, В. И. Иржак. – М.: Наука, 2008. – 269 с.
5. Бабаевский, П. Г. Отверждающиеся олигомер-олигомерные и олигомер-полимерные композиции / П. Г. Бабаевский // Пластические массы. – 1981. – № 4. – С. 37-41.
6. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении / И. Д. Симонов-Емельянов [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6. – № 4. – С. 89-92.
7. Давыдов, И. Ф. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы / И. Ф. Давыдов, Н. С. Кавун // Авиационные материалы и технологии / под ред. Е. Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2012. – 476 с.
8. Senturia, D. S. Dielectric analysis of thermoset cure / D. S. Senturia, N. F. Sheppard // Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1986.