

УДК 678.01:53/538.6-78.067

DOI: <http://dx.doi.org/10.20535/2219-380413201569499>О. П. Роменская¹, магистр; Т. А. Манько², д.т.н., профессор

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ЗАГОТОВОК ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НАГРЕВЕ

En

The analysis of prospects of development space-rocket hardware technicians speaks about increase in a share of polymeric composite materials in designs of flying machines. But their manufacture is connected with certain expenses of energy. And it puts forward a problem of working out of new technologies of reception of products from polymeric composite materials on time reduction solidification polymeric binding without decrease in the quality of polymeric composite materials.

Wide application space-rocket hardware technicians have found fibreglasses in products on a basis epoxy binding and fibrous filler (fabrics, fibres, plaits).

For experimental working off of technological process solidification polymeric composite materials on samples the microwave, as a source of electromagnetic radiation of ultrahigh frequency has been chosen. Researches spent at different values of capacity on an exit of a microwave and heating time.

The influence of the microwave oven electromagnetic field on process of solidification thermosetting polymers leads to the creation of more sewed and more ordered structures that promotes the increase of physicomechanical properties of a material.

Studying of structural changes in polymers spent a method X-ray.

In work supervised volume shrinkage hydrostatic weighing binding by a method.

The received results have allowed to choose the optimal mode of solidification binding under the influence of electromagnetic field the microwave oven whom the microwave oven whom the microwave oven to temperature 130°C in a current of 14 minutes with the subsequent free cooling in the furnace to temperature 60° and after that - consists in heating electromagnetic field at the open furnace - cooling to room temperature. This mode provides fuller solidification compositions (degree solidification - 97,5 %) after the comparison with a convection method.

Ua

Розглянуто використання електромагнітного поля надвисокої частоти при виготовленні виробів із склопластику. Для експериментального відпрацювання технологічного процесу отвердіння обрано джерело електромагнітного випромінювання – мікрохвильова піч. Розглянуто методи визначення властивостей заготовок із полімерно-композиційних матеріалів при НВЧ нагріванні. Приведено порівняльні дані НВЧ і конвекційного нагрівів.

¹ Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

² Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, кафедра технологии производства

Введение

Анализ перспектив развития ракетно-космической техники (РКТ) говорит об увеличении доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях летательных аппаратов. Но их производство связано с определенными затратами энергии. И это выдвигает проблему разработки новых технологий получения изделий из ПКМ по сокращению времени отверждения полимерных связующих без снижения качества ПКМ.

В настоящее время весьма актуальным является исследование в области термоотверждения диэлектрических материалов, в частности связующих в композитах, с помощью излучения сверхвысокой частоты (СВЧ).

Отверждение полимерных связующих в СВЧ имеет ряд преимуществ перед традиционными способами нагрева. Во-первых, благодаря объемной природе нагрева, температурные градиенты внутри материала сводятся к минимуму. Эта особенность позволяет корректировать время тепловой обработки. Во-вторых, энергия микроволн СВЧ поглощается только диэлектрическими материалами и не расходуется на нагрев оснастки и печи. Это и позволяет снизить энергопотребление и улучшить качество материала благодаря получению однородной микроструктуры отверждённого ПКМ. При СВЧ обработке температура растет плавно с заданной скоростью, и образец нагревается за более короткое время в соответствии со временем, установленным по паспортному режиму.

Использование СВЧ нагрева для отверждения полимерных связующих часто ограничивается лабораторными установками, но также может реализовываться на производстве при обработке негабаритных изделий.

Определение режимов отверждения стеклопластиков под влиянием электромагнитного поля сверхвысокой частоты

Широкое применение в изделиях РКТ нашли стеклопластики на основе эпоксидных связующих (ЭС) и волокнистых наполнителей (ткани, волокна, жгуты).

В работе обработку проводили на стеклопластиках с использованием эпоксидного связующего и наполнителя. С целью повышения адгезии к стекловолокну и технологичности наполнителей после изъятия замаслителя поверхность волокон обрабатывают аппретами, которые состоят из многофункциональных соединений, которые взаимодействуют связующими стекловолокном.

Многослойные стеклянные и комбинированные ткани являются наполнителями в композиционных материалах и используются в изделиях конструкционного и теплозащитного назначений, которые должны иметь значительную толщину и не расслаиваться при продольном сжатии и интенсивной нагрузке.

В качестве эпоксидного связующего применяли ЭДТ-10П, которое состоит из эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), альфатической эпоксидной смолы ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1823-77), отвердителя – триэтаноламинтитанат ТЕАТ 1 (ТУ 605-1860-78). В качестве наполнителя использовали кремнеземную ткань КТ-11-ТОА, которая была подвергнута термической обработке.

Для экспериментальной отработки технологического процесса отверждения ПКМ на образцах источником электромагнитного поля сверхвысокой частоты была выбрана микроволновая печь «*Samsung-M1712NR*» со следующими техническими характеристиками:

- размеры камеры, мм – 306x211x320;
- рабочая частота, МГц – 2450;
- потребляемая мощность, Вт – 1150;
- мощность на выходе, Вт – 100/800.

Установка мощности на выходе – механическая, при помощи ступенчатого регулятора.

Некорректное определение для нагрева энергии и мощности СВЧ может привести к не желаемым последствиям.

Для проведения экспериментов были изготовлены образцы стеклопластика в виде пластин размером 100x200x10 мм. Образец стеклопластика размещали между двумя теплоизоляционными керамическими плитками, в свою очередь между образцом и плитками прокладывалась пленка фторопласта, полученный «сэндвич» помещался в нагревательную камеру микроволновой печи.

При помощи регулятора микроволновой печи устанавливалась мощность на выходе, и запускался режим нагрева. Время нагрева τ контролировалось с помощью секундомера. После завершения процесса нагрева дверцы печи открывались, и проводилось измерение температуры поверхности стеклопластика с помощью термометра ТК-5.05. Измерения проводили в 7 точках поверхности стеклопластика, которые в произвольном порядке размещены по всей его поверхности. Результат измерения средней температуры образца получили путем усреднения показателей термометра в разных точках.

Исследования проводили при разных значениях мощности на выходе микроволновой печи и времени нагрева. Регулятор мощности на выходе печи устанавливался в положении 450, 700, 900 Вт. Ошибка при контроле мощности ЕМП не превышала 1,5%.

Время нагрева τ выбирали из ряда 10-30 минут. Диапазон изменения температуры находился в пределах от 80°C до 200°C. При каждом нагреве использовали новый образец, то есть образец не отверждённого стеклопластика.

Экспериментальные исследования показали, что необходимое значение средней температуры образцов стеклопластика можно достичь при

разных мощностях на выходе микроволновой печи. Но, при высокой скорости нагрева возможно появление локальных перегревов, что, может привести к неравномерности отверждения. В свою очередь, низкая скорость нагрева необоснованно увеличивает время обработки материала.

Методы определения свойств заготовок из полимерных композиционных материалов при СВЧ нагреве

Влияние ЕМП СВЧ на процесс отверждения термореактивных полимеров приводит к созданию более сшитых и более упорядоченных структур, что способствует повышению физико-механических свойств материала.

Изучение структурных изменений в полимерах проводили методом рентгенографии. На установке рентгеноструктурного анализа ДРОН-3м в молибденовом монохроматическом излучении при напряжении 30 кВ и силе тока в 30 мА исследовали структуру отвержденных эпоксидных смол. Совмещенные дифракционные кривые для образцов ЭДТ-10П, которые исследовались, приведены на рис. 1.

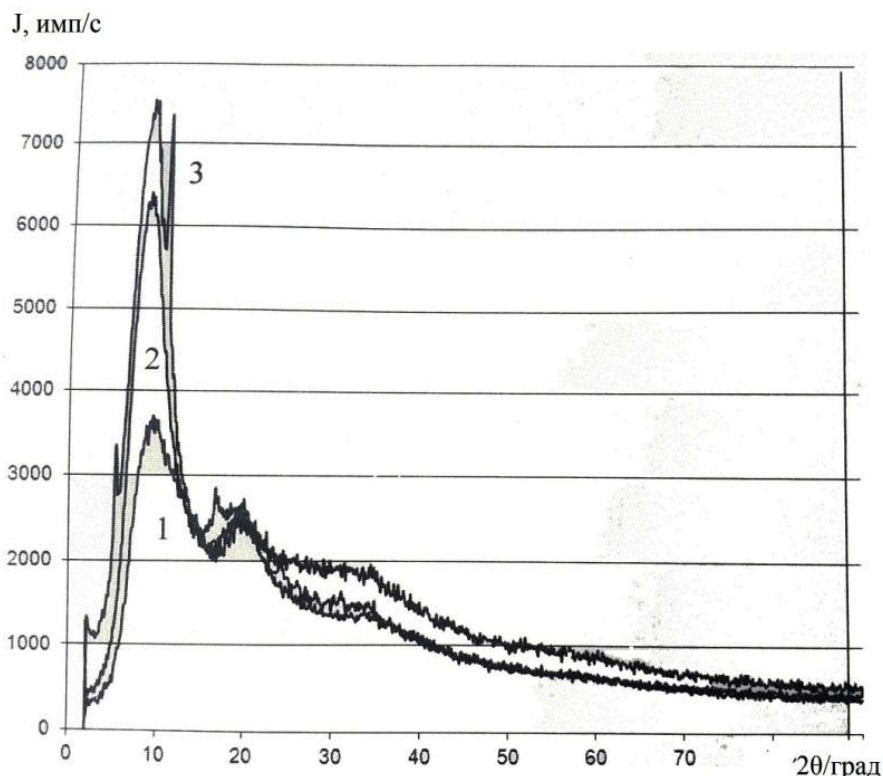


Рис. 1. Интенсивность рассеивания рентгеновских лучей ЭДТ-10П, отвержденных эпоксидных смол:

- 1 – под влиянием ЕМП СВЧ при температуре 100°C;
2 – конвективным методом; 3 - под влиянием ЕМП СВЧ при температуре 130°C

Все полученные дифракционные кривые образцов имеют по три аморфных максимума интенсивности при соответствующих значениях

вектора рассеяния S . Стоит отметить, что на кривых для образцов, отвержденных под воздействием СВЧ поля при температуре 130°C , максимум имеет большую интенсивность, чем при конвекционном нагреве. Это свидетельствует о большей упорядоченности и уплотнении атомного строения в середине макромолекулы при использовании СВЧ поля. Кроме того, на дифракционной кривой интенсивности образца, отвержденного при 130°C методом СВЧ, над пиком для аморфной фазы имеют место дополнительные пики разной интенсивности, что свидетельствует об образовании локальных областей со значительно большей упорядоченностью молекул. Такие образования подтверждают полученные результаты о существовании локальной упорядоченности в аморфных стеклоподобных полимерах.

Методом дериватографии изучены физико-химические процессы, которые происходят в отвержденных ЭС при нагреве. Термический анализ полимеров проводили на установке «*Derivatograph-1500*» системы Ф. Паулик – Й. Паулик – Л. Ердей. Дериватограф дает возможность на одном и том же образце одновременно определять температуру, величину изменения массы образца и скорость изменения массы.

В работе контролировали объёмную усадку связующего методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Для сравнения проводили отверждение связующего ЭДТ-10П по технологии конвекционного подвода тепла.

Отверждение под влиянием ЕМП СВЧ в сравнении с конвекционным методом приводит к существенному уменьшению плотности связующего для разных температурных режимов ($100, 130, 160^{\circ}\text{C}$), которые исследовались, что свидетельствует об увеличении степени сшивки полимерной сетки. Результаты определения усадки приведены в таблице.

Таблица.

Объёмная усадка эпоксидного связующего марки ЭДТ-10П

Режим отверждения	Конвекционный	Под влиянием ЕМП СВЧ		
Температура отверждения, $^{\circ}\text{C}$	130	100	130	160
Объёмная усадка, %	5,2	5,8	4,6	4,8

Выводы

На основе проведенных исследований можно сделать выводы относительно влияния электромагнитного поля сверхвысокой частоты на процессы структурообразования и свойства эпоксидных полимеров, которые используются для изготовления полимерных композиционных материалов:

1. Реакция полимеризации под воздействием электромагнитного поля сверхвысокой частоты происходит значительно быстрее благодаря равномерному и одновременному нагреву всего объема материала.
2. Исследованиями определено, что СВЧ поле существенно влияет на структурообразование связующего. Качественный анализ дифрактограм определил, что над аморфной фазой связующего ЭДТ-10П, отвержденного под влиянием ЕМП СВЧ при температуре 130°C, появились дополнительные пики, что свидетельствует о наличии локальных областей с упорядоченным размещением атомов. Структура связующего состоит из аморфных и локально упорядоченных составляющих, а при конвективном нагреве – только аморфна.
3. При помощи инфракрасной спектроскопии показано изменение тонкой структуры полос поглощения эпоксидного связующего под действием ЕМП СВЧ сравнительно с отверждением конвекционным методом. Разница в размещении полос свидетельствует о том, что отверждение под влиянием ЕМП СВЧ происходит за счет увеличения степени сшивки полимерных цепочек, которое приводит к увеличению жесткости связи и частоты поглощения.
4. Доказано, что ЕМП СВЧ положительно влияет на процесс отверждения ЭС и приводит к уменьшению объёмных усадок, а также увеличению плотности сшивки полимерной сетки и созданию меньших по размеру макромолекул, что согласовывается по результатам рентгеноструктурного анализа и термографией.
5. Полученные результаты позволили выбрать наиболее оптимальный режим отверждения связующего ЭДТ-10П под влиянием ЕМП СВЧ, который заключается в нагреве ЕМП СВЧ до температуры 130°C в течении 14 минут с последующим свободным охлаждением в печи до температуры 60° и после этого – при открытой печи – охлаждение до комнатной температуры. Этот режим обеспечивает более полное отверждение композиции (степень отверждения – 97,5%) по сравнению с конвекционным методом.

Список использованной литературы

1. *Абдусаламов В. М.* Основы технологии СВЧ нагрева полимерных и композиционных материалов / В. М. Абдусаламов, М. М. Безлюдова, И. М. Буланов, Ю. Л. Шворобей, В. О. Шворобей; под ред. Ю. Л. Шворобья.– М.: ЦНИИНТИКПК, 1992.–168 с.
2. *Григорьев А. Д.* Электродинамика и микроволновая техника / А. Д. Григорьев учебник.– СПб.: Лань, 2007.–704 с.
3. *Морозов Г. А.* Микроволновая обработка терморективных и термопластичных полимеров / Г. А. Морозов, О. Г. Морозов, А. Р. Насыбуллин, Р. Р. Самигуллин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы.– 2011. Т. 14, №3.–С. 114-121.