

KHASKOV M.A. THE EXPANSION OF TIME-TEMPERATURE-TRANSFORMATION DIAGRAMS WITH REGARDING OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COMPONENTS FOR OPTIMIZATION OF POLYMER MATRIX COMPOSITES CURING

Khaskov M.A.

Russian Federation, Moscow, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials,
khaskovma@viam.ru

Time-Temperature-Transformation diagrams (TTT-diagrams) are quite conventional representations of rheokinetic data of thermoset curing. However, during the curing of thick samples, due to exothermic reaction, relatively low thermal conductivity and heat capacity, the sufficient deviations from the rheokinetic data of thermoset films and thin samples may be observed. The three-dimensional TTT-diagram, which regards thermophysical properties of thermoset resins, is created. Such TTT-diagrams forecast the changing of curing dynamics and temperature gradients appearance with the increasing of curing sample thickness. The application of three-dimensional TTT-diagram obtained for optimization of polymer matrix composites curing is proposed and discussed.

РАСШИРЕНИЕ ДИАГРАММЫ «ТЕМПЕРАТУРА-ВРЕМЯ-ПРЕВРАЩЕНИЕ» С УЧЁТОМ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хасков М.А.

Россия, Москва, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, khaskovma@viam.ru

Диаграммы «Температура-Время-Превращения» (ТВП-диаграммы) достаточно часто используются для представления реокинетических данных отверждения термореактивных связующих. Однако экзотермическая реакция отверждения при относительно низких значениях теплоёмкости и теплопроводности большинства термореактивных связующих при отверждении массивных образцов может приводить к существенному отклонению от реокинетики, полученной на тонких плёнках и малых количествах образца. Учитывая теплофизические свойства связующего, в работе рассматривается построение трёхмерной ТВП-диаграммы, учитывающей изменение динамики отверждения и возникновения температурных градиентов внутри образца с увеличением толщины отверждаемого слоя связующего. Предлагается и рассматривается использование полученной ТВП-диаграммы для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов.

Развитие современной технологии сложно представить без использования полимерных композиционных материалов (ПКМ). Одним из классов используемых ПКМ является композиционные материалы на основе термореактивных полимеров [1]. В процессе полимеризации термореактивных матриц в зависимости от температурно-временных режимов отверждения в полимерной матрице могут протекать различные процессы, такие как витрификация, гелеобразование, фазовое расслоение и т.д., которые являются важнейшими технологическими параметрами, и которые в существенной степени определяют конечные свойства изделия из ПКМ. Для описания реокинетического поведения отверждения термореактивных матриц с областями витрификации, гелеобразования и др., иногда используют достаточно удобную форму представления

процессов, протекающих при полимеризации - диаграмму «Температура-Время-Превращение» (ТВП-диаграмму) [2]. Стоит отметить, что «обычные» двумерные ТВП-диаграммы не полностью отражают возможный ход реакции отверждения в изделиях, где теплофизические свойства исходных прекурсоров ПКМ (связующее, наполнитель и т.д.) могут приводить к возникновению температурных градиентов внутри образца. Целью данной работы являлось построение модифицированной ТВП-диаграммы, учитывающей теплофизические свойства термореактивного связующего, и прогнозирующей реокинетические свойства системы при увеличении толщины отверждаемого слоя.

На основании экспериментальных данных и кинетических расчётов в кинетически контролируемой и диффузионно-контролируемой областях была построена «классическая» диаграмма «Температура-Время-Превращения», описывающая реокинетические данные отверждения тонких плёнок и небольших количеств образца термореактивного связующего (рисунок 1).

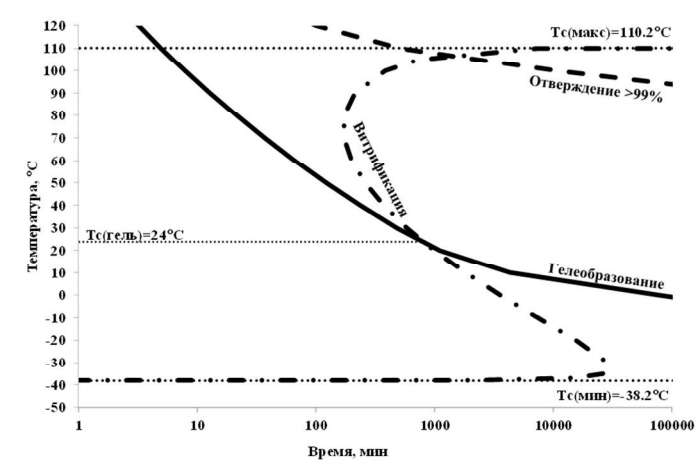


Рисунок 1. «Классическая» ТВП-диаграмма отверждения термореактивного связующего №1.

Показано, что с увеличением температуры отверждения и толщины отверждаемого слоя в образце могут возникать существенные температурные градиенты.

Используя одномерную модель Томаса для бесконечной пластины заданной толщины, учитывающую теплопроводность матрицы и коэффициент теплоотдачи, описываемый законом Ньютона-Рихмана, была построена трёхмерная ТВП-диаграмма с осями время, температура и толщина отверждаемого слоя. Для расчётов использовали программное обеспечение Netzsch Thermal Simulation. Проекция диаграммы на различные значения толщины образца представлены на рисунке 3. На ТВП-диаграммах указаны температуры T_1 , T_2 и T_3 , при которых значения температуры внутри образца в процессе отверждения повышаются на 5°C, 50°C и достигают 200°C, соответственно.

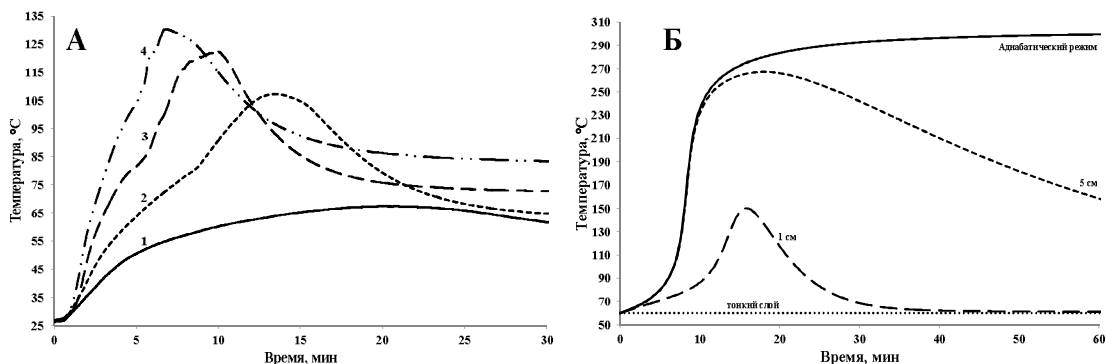


Рисунок 2. А - Изменение температуры внутри тестовой пробирки с экспериментальным связующим №1 при различных температурах изотермической выдержки: 1) 50°C, 2) 60°C, 3) 70°C, 4) 80°C; Б - Расчётное изменение температуры внутри слоя отверждаемого связующего №1 при температуре 60°C.

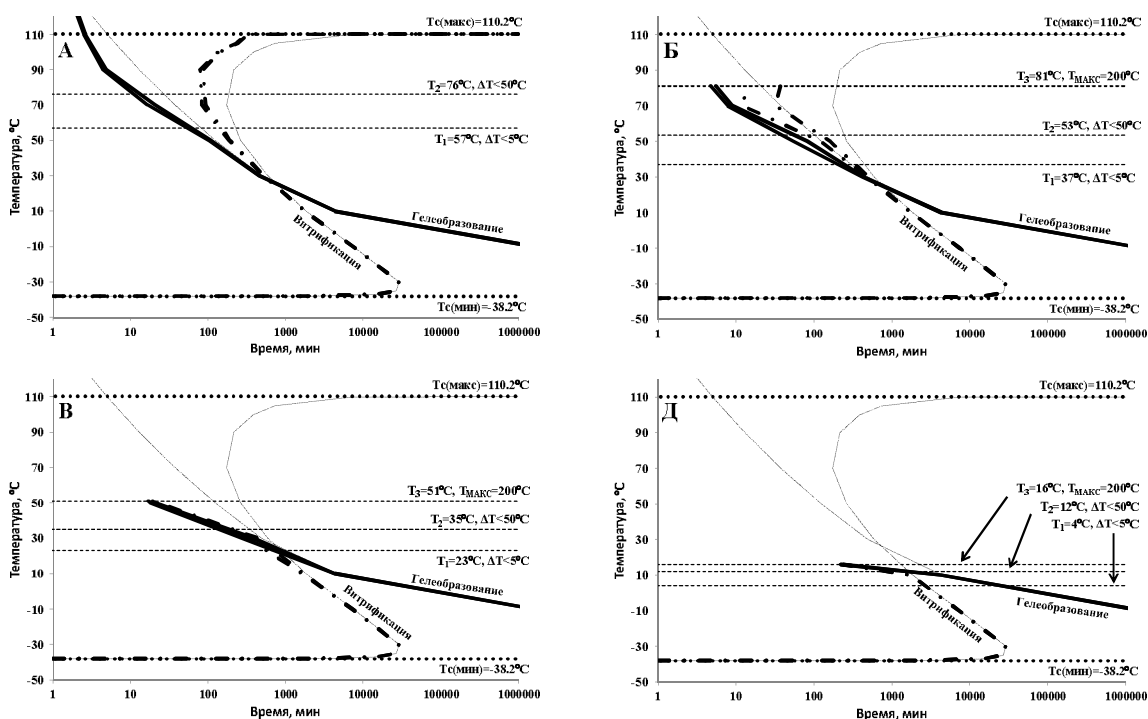


Рисунок 3. ТВП-диаграммы для слоя экспериментального связующего толщиной 0.5 см (А), 1 см (Б), 2 см (В) и 5 см (Д).

В работе рассматривается использование получаемых проекций для оптимизации температурно-временных режимов отверждения ПКМ.

- [1] Chawla K.K. Composite Materials: Science and Engineering. Springer. 2012. 565 p.;
 [2] Enns J.B., Gillham J.K. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets //Journal of Applied Polymer Science. 1983. V.28. №8. P.2567 - 2591.