

Методика ускоренной оценки температурно–временных и деформационно–силовых параметров термостимулируемого эффекта памяти формы в полимерных композитах методом динамического механического анализа

А. А. Слюсарев,^{*} П. Г. Бабаевский,[†] Г. М. Резниченко,[‡] И. Г. Агапов[§]

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ),
Институт № 11, кафедра технологии композиционных материалов,
конструкций и микросистем

Россия, 121552, Москва, ул. Оршанская, д. 3

(Статья поступила 11.03.2019)

Термостимулируемый эффект памяти формы (ТС ЭПФ) в полимерных композиционных материалах (ПКМ) и (сетчатых) полимерных матрицах заключается в способности этих материалов при нагревании до определенной температуры, так называемой температуры конверсии (T_k), легко изменять форму при приложении внешней силы, самопроизвольно ее восстанавливать в отсутствие сдерживающей силы и фиксировать измененную и восстановленную форму при охлаждении.

Основными факторами, определяющими ЭПФ в ПКМ являются: большая величина и обратимость высокоэластических деформаций матрицы при $T_k > T_c = T_{вз}$; упругие деформации армирующей компоненты (ткань, лента); замораживание высокоэластической деформации при $T \ll T_c$.

Разработана методика ускоренной оценки температурно–временных и деформационно–силовых параметров ТС ЭПФ с помощью динамического механического анализатора (ДМА).

Методика апробирована на углепластиках с различным типом матрицы (ЭНФБ и ЭД-20) и ткани в качестве армирующего. В методике ускоренной оценки деформационно–силовых параметров ТС ЭПФ в ПКМ на стадиях изменения, восстановления и фиксации их формы используются слишком малые размеры образцов. Поэтому получаемые результаты могут быть использованы только при ускоренном выборе составов материалов и сравнительной оценке условий и эффективности проявления ТС ЭПФ в них.

PACS: 81.05.Qk

УДК: 539.3, 541.64, 678.7

Ключевые слова: управляемые, обратимо трансформирующиеся сверхлегкие конструкционные элементы (актюаторы), полимерные композиционные материалы с термостимулированным эффектом памяти формы, слоистый армированный углепластик, методика оценки термостимулируемого эффекта памяти формы, динамический механический анализатор, кинетика усилия и степени восстановления.

ВВЕДЕНИЕ

Термостимулируемый эффект памяти формы (ТС ЭПФ) в полимерных композиционных материалах (ПКМ) и сетчатых полимерных матрицах заключается в способности этих материалов при нагревании до определенной температуры, так называемой температуры конверсии (T_k), легко изменять форму при приложении внешней силы, самопроизвольно ее восстанавливать в отсутствие сдерживающей силы и фиксировать измененную и восстановленную форму при охлаждении. Способность ПКМ изменять и восстанавливать форму обусловлены переходом полимерной матрицы (ПМ) в высокоэластическое состояние при нагревании выше температуры стеклования ($T_{вз} > T_c$) с уменьшением модуля упругости на несколько десятичных порядков, а способность фиксировать измененную или восстановленную форму — переходом эластичной матрицы в жесткое стеклообразное состояние. Основными

факторами, определяющими ЭПФ в ПКМ являются:

- большая величина и обратимость высокоэластических деформаций матрицы при $T_k > T_c = T_{вз}$;
- упругие деформации армирующей компоненты (ткань, лента);
- замораживание высокоэластической деформации при $T \ll T_c$.

При разработке и исследовании ПКМ с ТС ЭПФ важно иметь методику ускоренной оценки температурно–временных и деформационно–силовых параметров ТС ЭПФ. Наилучшие возможности для этого обеспечивает метод динамического механического анализа (ДМА), позволяющий определять T_c и $T_{вз}$ матрицы ПКМ и, соответственно, выбирать T_k по динамическим термомеханическим кривым, получаемым при заданной скорости нагревания и частоте. Также метод ДМА, при выбранной T_k и скорости нагревания, позволяет непосредственно измерять деформацию материала и требуемое для этого усилие, а также скорость, степень и развиваемое усилие восстановления его формы.

Ниже описаны три этапа разработанной методики для ускоренного определения температурно–временных

^{*}E-mail: rulryuk@mail.ru

[†]E-mail: babaevskiyg@mati.ru

[‡]E-mail: rgm54@mail.ru

[§]E-mail: agapovig@mati.ru

и деформационно-силовых параметров ТС ЭПФ в тонкослойных ПКМ с использованием ДМА. Для каждого этапа разработана соответствующая программа испытаний образцов на данной установке [1,2].

1. ЭТАП 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ТС ЭПФ В ПКМ

Динамические ТМК в виде температурных зависимостей динамических модулей упругости (E') и потерь (E''), т.е. действительной и мнимой частей динамического модуля Юнга соответственно, получают с использованием компьютеризованной установки ДМА в одноконсольном режиме (при изгибе образца в виде консольной балки) при выбранной частоте (1 Гц), амплитуде колебаний (30 мкм) и скорости нагревания (5°С/мин) в термопечи установки ДМА.

По полученной ТМК определяется T_c по точке пересечения кривых E' и E'' или по ГОСТ Р 57739-2017, а $T_{вэ}$ — по точке пересечения касательных к кривой E' (рис. 1). При этом T_k следует выбирать из условия, что она должна быть выше T_c или $T_{вэ}$, а ее оптимальное значение определяется в каждом конкретном случае отдельно. Нами рекомендуется выбирать T_k из диапазона температур, в котором E' имеет наименьшее значение. При этом температура термообработки $T_{то}$ должна быть не ниже T_k при длительности термообработки не менее 1.5 часа.

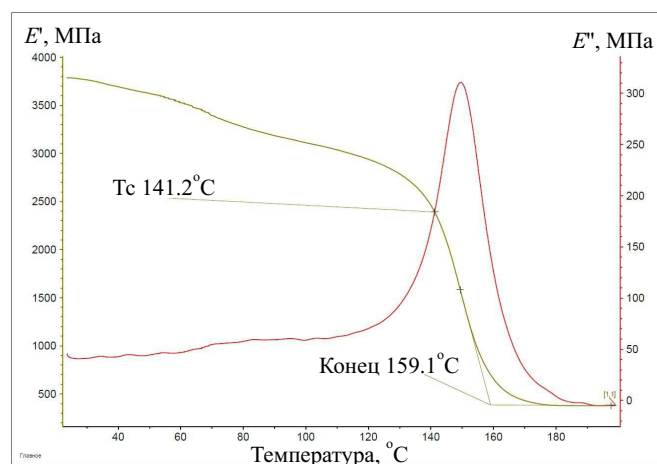


Рис. 1: Температурные зависимости динамических модулей упругости E' и потерь E'' при частоте 1 Гц

2. ЭТАП 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ТС ЭПФ В ПКМ НА СТАДИИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Термостабилизированный образец нагревается в термопечи установки ДМА до T_k с заданной скоростью

и нагружается при трехточечном изгибе в режиме релаксации заданной нагрузки (до 12 Н) с постоянным минимальным усилием прижатия индентора к образцу (0.05 Н). После достижения T_k образец деформируется на заданную величину прогиба L (порядка 4 мм), и прибор измеряет усилие деформирования (F_d) образца. По усилию деформирования образца F_d и его геометрическим параметрам рассчитываются нормальные напряжения по формуле:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2}, \quad (1)$$

где l — расстояние между опорами, b , h — ширина и толщина образца соответственно. Деформированный образец для фиксации формы охлаждается до комнатной температуры без снятия нагрузки.

Пример получаемых на этом этапе кинетических кривых нагревания и изменений усилия деформирования F_d и прогиба L образца ПКМ с ТС ЭПФ приведен на рис. 2.

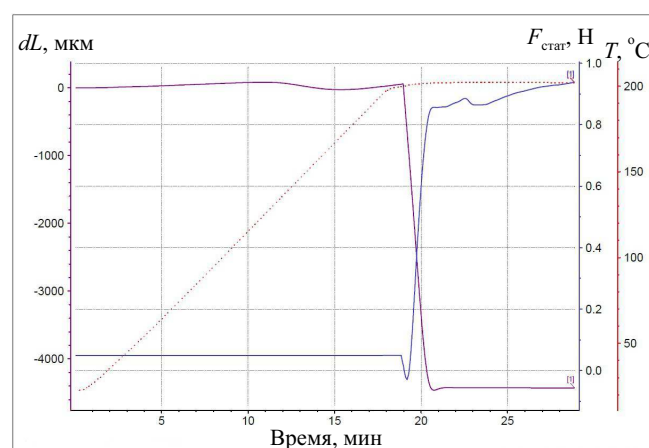


Рис. 2: Пример кинетических кривых нагревания и изменений усилия деформирования F_d и прогиба L образца ПКМ с ТС ЭПФ на этапе 2

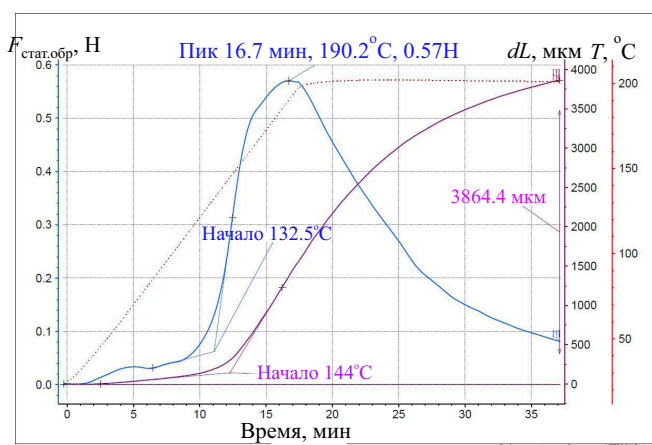
3. ЭТАП 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ТС ЭПФ В ПКМ НА СТАДИИ ФИКСИРОВАНИЯ ФОРМЫ И ЕЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Охлажденный образец в деформированном состоянии по завершении этапа 2 разгружается, нагревается с заданной скоростью до T_k и выдерживается при этой температуре для самопроизвольного восстановления формы до прекращения изменения величины прогиба L . Прибор записывает кинетику изменения усилия, развиваемого при восстановлении (F_v), и прогиба L образца во время нагрева и при постоянной T_k (рис. 3).

По полученным кривым изменения F_v и ΔL определяются времена (t_n) и температуры (T_n) начала про-

Таблица I: Температурно–временные и деформационно–силовые параметры углепластиков с ЭПФ

Матрица на основе	Тип ткани и схема армирования	F_d , Н	$F_{в\max}$, Н	σ_d , Мпа	σ_v , Мпа	R , %	T_n по F_v/L , °С	t_n по F_v/L , мин
ЭНФБ	УТ-900-45	6.34	1.11	11.2	2	88	77/90	6/7.5
	УРАЛ ТР-45	6.89	1.14	9.8	1.6	82	91/92	7.5
	УРАЛ Т-1-45	2.7	0.65	4.8	1.1	79	36/50	2/3.5
ЭД-20	УРАЛ Т-1-90	0.95	0.57	5.6	3.2	85	132/147	11/12

Рис. 3: Пример кинетических кривых нагрева и изменения усилия восстановления F_v и прогиба dL образца на стадии 3

явления ТС ЭПФ по точкам пересечения касательным к соответствующим кривым деформации и усилия восстановления, а также максимальные значения ($F_{v\max}$) и предельное восстановление прогиба (L_{min}) и времени их достижения ($t_{F_{v\max}}$ и $t_{\Delta L_{min}}$). Нормальные напряжения σ , возникающие при восстановлении прогиба образца, рассчитываются по величине F_v и формуле (1). По данным об изменении величины прогиба при нагревании до T_k и выдержке при этой температуре рассчитывается степень восстановления образца R :

$$R = \frac{\Delta L_v}{\Delta L_d} \times 100\%, \quad (2)$$

где L_d — величина наибольшего прогиба, заданная при

охлаждении образца на этапе 2; L_v — изменение величины прогиба при нагревании образца.

4. АПРОБИРОВАНИЕ

Методика апробирована на углепластиках с различным типом матрицы (ЭНФБ и ЭД-20) и ткани (УТ-900, УРАЛ Тр-3/2-15 и УРАЛ Т-1-22А) в качестве армирующего компонента. Используемые образцы — пластины углепластика длиной 40 мм, шириной до 12 мм и толщиной до 5 мм. Выше представлена таблица температурно–временных и деформационно–силовых параметров ЭПФ.

Из данных таблицы видно, что максимальным напряжением при восстановлении обладает углепластик на основе эпоксидного связующего, а степенью восстановления — углепластик на основе ЭНФБ, армированный УТ-900.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разработанной методике ускоренной оценки деформационно–силовых параметров ТС ЭПФ в ПКМ на стадиях изменения, восстановления и фиксирования их формы используются слишком малые размеры образцов и их предельный прогиб. Поэтому получаемые результаты могут быть использованы только при ускоренном выборе составов материалов и сравнительной оценке условий и эффективности проявления ТС ЭПФ в них. Очевидно, что при переходе на реальные размеры элементов конструкций и условия реализации ТС ЭПФ в конкретных ПКМ требуются более масштабные натурные испытания.

[1] [2] Слюсарев А. А., Бабаевский П. Г., Резниченко Г. М. Ученые записки физ. ф-та Моск. ун-та. 2018. № 2. 1820209.

[3] Слюсарев А. А., Резниченко Г. М. Определение температурно–временных параметров термостиму-

лируемого эффекта памяти формы в слоистых полимерных композитах методом динамического механического анализа / XLIV Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения–2018». М., 2018. 3, С. 310.

Rapid assessment method of temperature-time and deformation-force parameters of a thermally stimulated shape memory effect in polymer composites by dynamic mechanical analysis

A. A. Slyusarev^a, P. G. Babaevskiy^b, G. M. Reznichenko^c, I. G. Agapov^d

Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI), the Institute of number 11, Department of Technology of composite materials, structures and microsystems. Moscow, 121552, Russia

E-mail: ^arulryuk@mail.ru, ^bbabaevskiyg@mati.ru, ^crgm54@mail.ru, ^dagapovig@mati.ru

Thermally stimulated shape memory effect (TS SME) in polymer composite materials (PCM) and cross linked polymer matrices is the ability of these materials when heated to a certain temperature, the so-called conversion temperature (T_c), easy to change the shape when an external force is applied, spontaneously restore in the absence of a restraining force and fix the modified and restored form upon cooling.

The main factors determining the SME in PCM are: a large value and reversibility of highly elastic deformations of the matrix at $T_c > T_g = T_h$; elastic deformations of the reinforcing components (fabric, tape); freezing of highly elastic deformation at $T \ll T_c$.

A technique has been developed for the rapid assessment of temperature-time and deformation-force parameters of the TS SME using a dynamic mechanical analyzer (DMA).

The technique was tested on carbon plastic with a different type of matrix and fabric as reinforcing. In the developed method for the accelerated evaluation of the deformation-force parameters of the TS SME in PCM at the stages of changing, restoring and fixing their shape, the sample sizes are too small. Therefore, the results obtained can be used only with an accelerated selection of the composition of materials and a comparative assessment of the conditions and effectiveness of the manifestation of the TS SME in them.

PACS: 81.05.Qk.

Keywords: ultralight controlled, reversibly transforming structural members (actuators), polymer composite materials with thermostimulated shape memory effect, reinforced laminated carbon plastics, assessment method of thermally stimulated shape memory effect, dynamic mechanical analyzer, kinetics of force and the rate of recovery.

Received 11 March 2019.

Сведения об авторах

1. Бабаевский Петр Гордеевич — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой тел.: (499) 141-94-24, e-mail: babaevskiyg@mati.ru.
2. Резниченко Геннадий Михайлович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры; тел.: (499) 141-94-51, e-mail: rgm54@mail.ru.
3. Агапов Илья Георгиевич — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры; тел.: (499) 141-94-24, e-mail: agapovig@mati.ru.
4. Слюсарев Андрей Андреевич — инженер; e-mail: rulryuk@mail.ru.