

Разработка и исследование углепластиков с эффектом памяти формы, обладающих требуемыми термомеханическими характеристиками и инверсионными свойствами

А. А. Слюсарев,* П. Г. Бабаевский,† Г. М. Резниченко‡

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 19.03.2018; Подписана в печать 26.03.2018)

Целью данной работы является исследование и разработка полимерных композиционных материалов (углепластиков) с термостимулируемым эффектом памяти формы (ТС ЭПФ) для сверхлегкого управляемого, обратимо трансформирующегося конструкционного элемента солнечных батарей пилотируемых космических аппаратов. Исследования направлены на разработку полимерного связующего (матрицы), обладающей ТС ЭПФ, с повышенной температурой стеклования в отвержденном состоянии (T_c более 140°C) и слоистых армированных углепластиков на их основе.

Разработан состав и исследована методом диэлектрического анализа (ДЭА) кинетика отверждения полиэфируретан-эпоксидной (ПЭУ-Э) композиции диаминодифенилметаном (ДАДФМ) для выбора режимов прессования углепластика, изучено влияние условий ее отверждения на T_c и определена реверсивная температура проявления ТС ЭПФ методом динамического механического анализа (ДМА).

Последним этапом в работе стало изучение проявления ТС ЭПФ — кинетики усилия восстановления и угла разворачивания в зависимости от числа слоев углеродной ткани и ее объемного содержания в образцах слоистых армированных углепластиков.

PACS: 81.05.Qk

УДК: 539.3, 541.64, 678.7

Ключевые слова: управляемые, обратимо трансформирующиеся сверхлегкие конструкционные элементы (актюаторы), полимерные композиционные материалы с термостимулируемым эффектом памяти формы, полиэфируретан-эпоксидная композиция, отверждаемая диаминодифенилметаном, слоистый армированный углепластик, методы ДЭА и ДМА, кинетика усилия восстановления и угла разворачивания.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы уделяется большое внимание разработке и исследованию новых интеллектуальных материалов и конструкций, изменяющих свою форму и размеры в ответ на воздействие температурного поля (нагрева). Такие материалы очень важны при изготовлении исполнительных элементов (актюаторов или шарниров), обеспечивающих необходимые обратимые изгибные деформации для многократного складывания и восстановления формы конструкции (циклы разворачивания-сворачивания) при использовании только «одностороннего» эффекта памяти формы (ЭПФ) в условиях космоса [1–3].

1. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Объектами экспериментальных исследований служили полиэфируретан-эпоксидное связующее и полимерный композиционный материал, армированный углеродной тканью УРАЛ. В качестве матрицы

была выбрана полиэфируретан-эпоксидная композиция (ПЭУ-Э), отверждаемая диаминодифенилметаном (ДАДФМ), обеспечивающая требуемую температуру стеклования (T_c) не менее 140°C.

Кинетику отверждения связующего определяли методом диэлектрического анализа по показателю ионной вязкости на анализаторе DEA в диапазоне температур от 20°C до 160°C при скорости нагрева 10 К/мин. Связующее тонким слоем наносили на диэлектрический датчик во фторопластовой ячейке, помещали в термошкаф и отверждали по следующим режимам: 90°C–3 ч + 160°C–6 ч, 100°C–2 ч + 160°C–4 ч, 100°C–3 ч + 160°C–6 ч и 120°C–2 ч + 160°C–5 ч. Для выбранного состава связующего (ЭД-20 + полиэфир + полиизоцианат + ДАДФМ) были установлены временные промежутки повышения текучести, времени гелеобразования и предельного отверждения. Полученные данные послужили основой выбора режимов прессования прямоугольных образцов ПКМ. Минимальное значение ионной вязкости (максимальной текучести) связующего достигается на 23 мин. После 23 минуты начинается процесс гелеобразования, который завершается до 45 минуты, после которой начинается процесс отверждения, что соответствует точкам перегиба на кривой ионной вязкости. Изменение $\lg$ ионной вязкости в процессе отверждения по режиму 120°C–2 ч + 160°C–5 ч представлено на рис. 1.

*E-mail: rulryuk@mail.ru

†E-mail: babaevskiyg@matu.ru

‡E-mail: rgm54@mail.ru

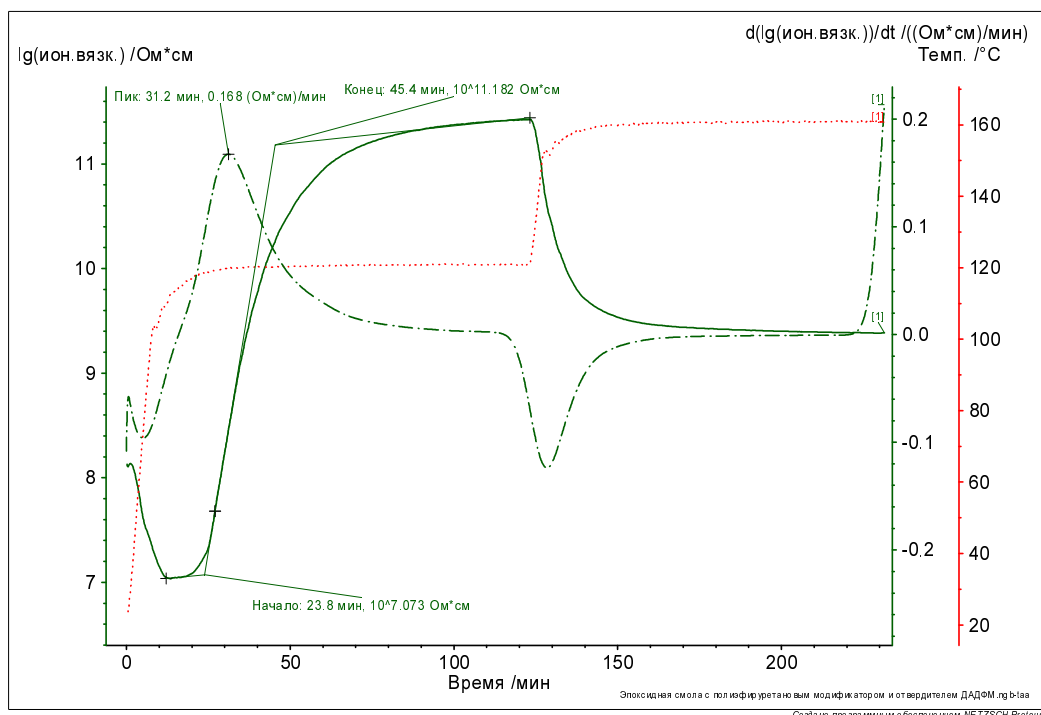


Рис. 1: Реокинетическая кривая отверждения полиэфируретан-эпоксидного связующего с отвердителем ДАДФМ

2. ВЫБОР КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ И РЕЖИМОВ ПРЕССОВАНИЯ АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ТРЕБУЕМОЙ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ (ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ) И РЕВЕРСИВНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПРОЯВЛЕНИЯ ТС ЭПФ

Для получения слоистых армированных углепластиков с требуемой деформационной теплостойкостью не менее 140°C и реверсивной температурой (температурой, выше которой проявляется термостимулируемый эффект памяти формы (ТС ЭПФ) не более 160–180°C), использовали углеродную ткань УРАЛ и разработанное связующее на основе полиэфируретан-эпоксидной композиции и отвердителя ДАДФМ. Объемное содержание армирующей ткани варьировалось от 12 до 34 об.%, а количество слоев — от 1 до 3. Пластины армированного углепластика толщиной 0.5–2.0 мм с 1, 2 и 3-мя слоями ткани получали прессованием при давлениях 0.25–1.0 МПа по следующим температурным режимам: 1 — 90°C–3 ч + 160°C–6 ч; 2 — 100°C–2 ч + 160°C–4 ч; 3 — 100°C–3 ч + 160°C–6 ч; 4 — 120°C–2 ч + 160°C–5 ч.

Температурные зависимости динамического модуля упругости (E'), модуля и тангенса угла потерь (E'' и $\tan \delta$), а также деформативности dL , для образцов углепластика определяли на динамическом механическом анализаторе (ДМА).

Для экспериментов по ДМА образцы длиной 40 мм, шириной 10 мм и заданной толщиной вырезались из углепластика, отпрессованного в соответствии с вы-

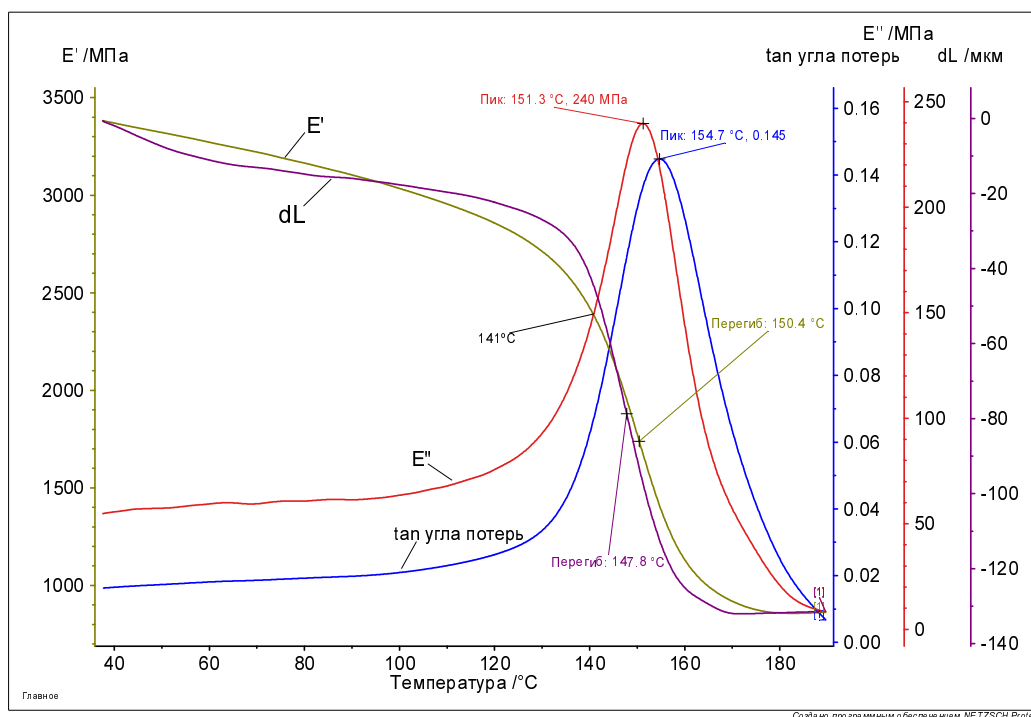
бранными режимами отверждения. Образцы испытывали при изгибе в динамическом одноконсольном режиме при частоте 1 Гц, амплитуде 30 мкм и скорости нагрева 2 К/мин в диапазоне температур от 20°C до 180°C. По результатам испытаний образцов, полученных по различным режимам прессования, определены температуры стеклования (T_c) в зависимости от режимов отверждения и количества слоев (табл. I).

Из данных табл. I следует, что с точки зрения заданной теплостойкости углепластика и температуры конверсии в термостимулируемом эффекте памяти формы наилучшими свойствами обладает двухслойный углепластик, получаемый по 4-му режиму прессования — 120°C–2 ч + 160°C–5 ч. Исходя из затрат времени на отверждение, был выбран именно этот режим. Динамические термомеханические характеристики такого двухслойного углепластика на основе полиуретан-эпоксидного связующего с отвердителем ДАДФМ и режимом отверждения 120°C–2 ч + 160°C–5 ч представлены на рис. 2.

Из этих кривых видно, что материал полностью переходит в высокоэластическое состояние, т.е. обладает наименьшим постоянным модулем и наибольшей деформативностью при температуре выше T_c примерно на 20°C, т.е. выше 160°C. Из этого следует, что деформировать образцы для проявления термостимулируемого эффекта памяти формы следует, нагревая образцы выше $T = 160^\circ\text{C}$. При деформировании образцов ниже этой температуры происходит растрескивание и расслоение образцов в месте изгиба. Нагревание образцов выше 180°C может сопровождаться эффектами терми-

Таблица I: Зависимости температуры стеклования T_g от режимов прессования и состава ПКМ (количества слоев углепластика) на основе полиэфируретан–эпоксидного связующего с отвердителем ДАДФМ

Температурный режим прессования	T_g , °C		
	1 слой	2 слоя	3 слоя
90°C–3 ч + 160°C–6 ч	140	136	133
100°C–2 ч + 160°C–4 ч	117	116	107
100°C–3 ч + 160°C–6 ч	123	122	110
120°C–2 ч + 160°C–5 ч	146	141	136

Рис. 2: Температурные зависимости действительной (E'), мнимой (E'') частей динамического модуля Юнга, деформативности dL и $\tan \delta$ угла механических потерь

ческой деструкции. Поэтому в качестве реверсивной температуры T_p для данных образцов выбран интервал 160–180°C.

3. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

Изучение реверсивной температуры проявления ТС ЭПФ образцов слоистых армированных углепластиков (кинетики усилия восстановления и угла разворачивания) в зависимости от числа слоев углеродной ткани и ее объемного содержания осуществляли в термошкафу с использованием пружинного динамометра. Образец углепластика в сложенном состоянии крепили к динамометру, помещали в термошкаф и нагревали до 180°C. При достижении в термошкафу температуры проявления ЭПФ образец начинал восстанавливать

свою форму, что приводило к натягиванию пружины динамометра. Таким образом, с момента начала разворачивания фиксировалась кинетика усилия восстановления углепластиков (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что предельные усилия восстановления для однослойного углепластика — 0.19 Н, двухслойного — 1.5 Н и трехслойного — 2 Н, соответственно на 4, 9 и 10 мин.

Для определения предельного угла разворачивания образец углепластика в сложенном состоянии помещали в термошкаф и нагревали до 180°C. При достижении в термошкафу температуры (136°C для однослойного, 141°C для двухслойного и 146°C для трехслойного) образец начинал восстанавливать свою форму, что фиксировалось на видео, по которому в дальнейшем определяли угол разворачивания образца во времени. Таким образом, с момента начала разворачивания фиксировалась кинетика угла разворачивания углепласти-

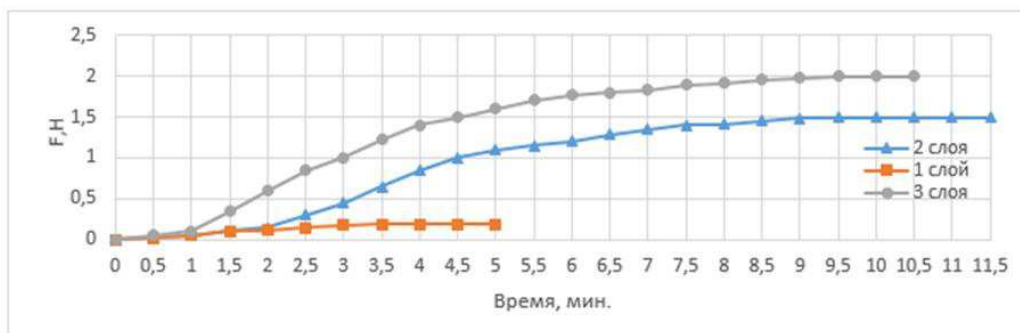


Рис. 3: Зависимость усилия восстановления (F) от времени для различного количества слоев углеродной ткани

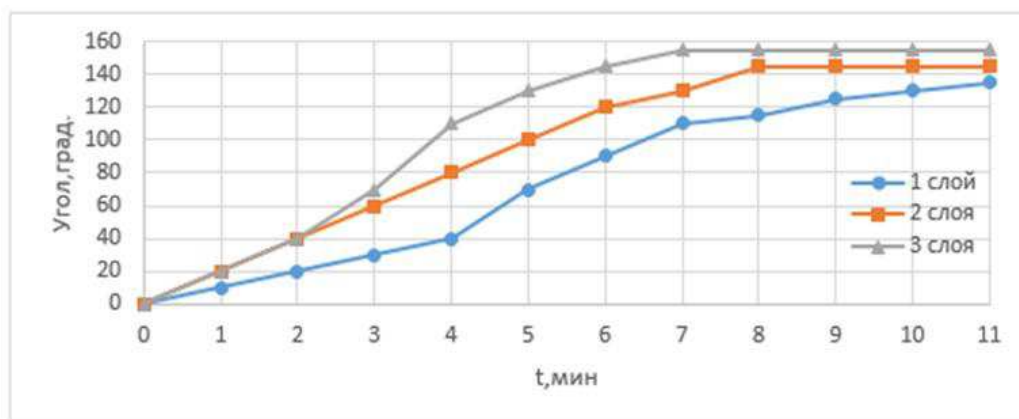


Рис. 4: Зависимость угла разворачивания от времени для различного количества слоев углеродной ткани

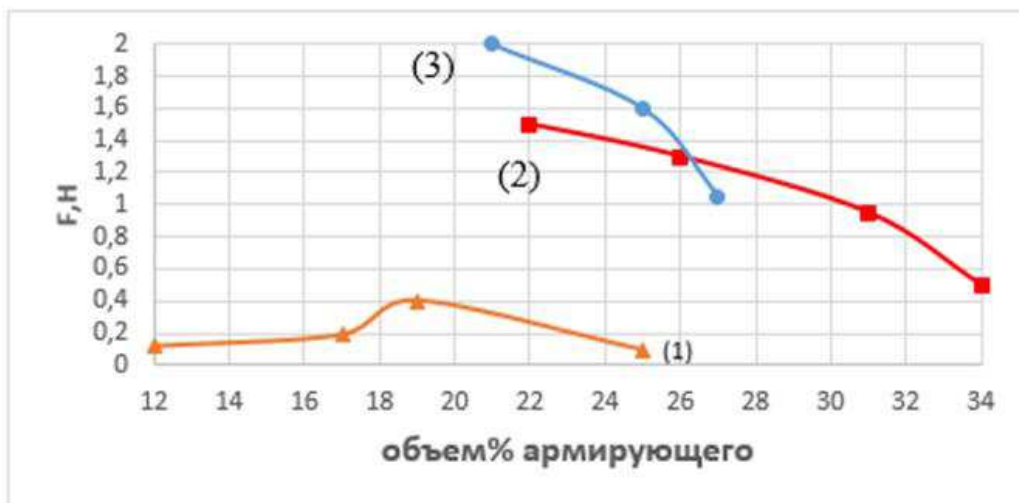


Рис. 5: Зависимости предельного усилия восстановления (F) одно- (1), двух- (2) и трехслойных (3) углепластиков от объемного содержания армирующего наполнителя (в %) в них

ков (рис. 4).

Предельные углы разворачивания для однослойного углепластика — 135, двухслойного — 145 и трехслойного — 155, соответственно на 11, 8 и 7 минутах.

Влияние объемного соотношения матрицы и армиру-

ющего наполнителя на предельное усилие восстановления приведено на рис. 5.

Из полученных данных следует, что предельное усилие восстановления уменьшается с увеличением объемного содержания армирующего наполнителя. Опти-

мальное содержание армирующей ткани лежит в интервале 19–22 об.%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для создания экспериментальных образцов углепластиков с ТС ЭПФ разработано полиэфируретан-эпоксидное связующее с отвердителем ДАДФМ,

соотношение армирующий наполнитель/матрица — 22/78 об.%, оптимальное количество слоев — два, геометрические размеры пластины актюатора $100 \times 40 \times 1.2 \pm 0.1$ мм. Режим отверждения — $120^\circ\text{C}-2\text{ч} + 160^\circ\text{C}-5\text{ч}$. Теплостойкость материала пластин по T_c равна 141°C , при этом реверсивная температура начала их трансформирования — выше 160°C . Угол трансформирования (разворачивания) составляет 145° .

- [1] *Arzberger S. C., Tupper M. L.* Elastic Memory Composites (EMC) for deployable industrial and commercial applications. Composite Technology Development, Inc. (CTD), 2005.
- [2] *Бычков Е. О.* Углепластики с эффектом памяти форм-

- мы. Дисс. магистра по направлению «Материаловедение и технология материалов», ФБГОУ МАТИ, 2013 г.
- [3] *Yanju Liu, Haiyang Du, Liwu Liu, Jinsong Leng.* Smart Mater. Struct. 2014. **23**. 023001.

Development and research of carbon plastics with shape memory effect, which have the required thermomechanical characteristics and inversion properties

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

¹*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

The purpose of the study is to develop and investigate polymeric composite materials (carbon plastics) with thermally stimulated shape memory effect (TS SME) for an ultralight controlled, reversibly transforming structural member of picosatellites solar cells. Research aims on the development of a polymer matrix with TS SME and high glass transition temperature in the cured state (T_g over 140°C) and reinforced laminated carbon plastics on its basis.

A polyetherurethane-epoxy (PEU-E) composition cured by diaminodiphenylmethane was developed and kinetics of its curing was investigated by the dielectric analysis method (DEA) for selecting of carbon plastics compression modes. The effect of the composition curing conditions on its T_g was studied and the reversible temperature of the TS SME development by the dynamic mechanical analysis (DMA) method of was determined.

The last stage of the work was the TS SME realization studies — force and deployment angle kinetics dependence on the number of carbon fabric layers and its volume content in reinforced laminated carbon plastics specimen.

PACS: 81.05.Qk

Keywords: ultralight controlled, reversibly transforming structural members (actuators), polymer composite materials with thermostimulated shape memory effect, polyetherurethane-epoxy composition cured by diaminodiphenylmethane, reinforced laminated carbon plastics, DEA and DMA methods, force and deployment angle kinetics.

Received 19 March 2018.

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; тел.: (499) 141-94-51, e-mail: rgm54@mail.ru.
3. Слюсарев Андрей Андреевич — инженер, e-mail: rulryuk@mail.ru.